



**Pedro Nuno Dantas Lopes**

Licenciado em Ciências de Engenharia do Ambiente

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A  
AVALIAÇÃO DA COMPOSTABILIDADE DO COURO –  
CONTRIBUTO PARA ESTABELECIMENTO DE NORMA  
TÉCNICA**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária

Orientador: Prof. Doutora Ana Isabel Espinha da Silveira,  
Professora Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria da Graça Madeira Martinho  
Arguente: Doutora Maria José Sebastião  
Vogal: Prof. Doutora Ana Isabel Espinha da Silveira



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Dezembro de 2013**



**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A AVALIAÇÃO DA COMPOSTABILIDADE DO  
COURO – CONTRIBUTO PARA ESTABELECIMENTO DE NORMA TÉCNICA**

© Copyright, 2013, Pedro Nuno Dantas Lopes, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e Universidade Nova de Lisboa. Todos os direitos reservados.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



“Matar o sonho é matarmo-nos. É mutilar a nossa alma. O sonho é o que temos de realmente nosso, de impenetravelmente e inexpugnavelmente nosso.”

**Fernando Pessoa**

“Ser breve sem ser omissos, ser conciso sem ser obscuro (...).”

**Armando Lencastre**



*À memória das minhas avós Maria e Rosalina.*





## AGRADECIMENTOS

Um empreendimento intelectual desta natureza não pode ser resumido, nem se esgota, no esforço, vontade e dedicação de um único indivíduo. Consciente deste facto, não posso deixar de expressar a minha gratidão a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho:

À Professora Ana Isabel Silveira, por aceitar ser a minha orientadora, e pelo inestimável conhecimento, disponibilidade e auxílio que foram fundamentais para a concretização desta dissertação. À Eng<sup>a</sup> Maria José Correia e ao Eng<sup>o</sup> Luís Carita pelo apoio e orientação fulcrais nos aspectos práticos deste trabalho, e também pela amizade e momentos de descontração proporcionados. À Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, e também a todo o corpo docente com o qual contactei, pela contribuição definitiva na minha formação enquanto ser humano.

À empresa António Nunes de Carvalho SA, em especial ao Sr. Luís Carvalho, à Eng<sup>a</sup> Teresa Salgueiro e ao Sr. Miguel Ferreira, pela disponibilidade e apoio, e pelos valiosos esclarecimentos.

Ao Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, com destaque para o Eng<sup>o</sup> Filipe Crispim e Eng<sup>o</sup> Joaquim Gaião, agradecer também o apoio e esclarecimentos facultados.

Aos responsáveis e operadores das Centrais de Valorização Orgânica onde se realizaram os ensaios à escala real, pela disponibilidade, apoio e pela possibilidade de realização dos ensaios nas respectivas instalações.

Aos meus estimados amigos e colegas: André Marques, Bruno Fonseca, João Silva, Catarina Mourato, Lurdes Brandão, Mariana Ferreira, Carla Martins, Denise Forte e Luís Ferreira que contribuíram de forma substancial para a realização desta dissertação. Pelas sugestões e auxílio prestados, pelas palavras de motivação que me endereçaram e, não menos importante, pela simples e desinteressada amizade com que sempre me agraciaram.

À Vânia quero agradecer o carinho, o afecto, a força, o equilíbrio e estabilidade emocionais que me proporcionou sempre, e que tão necessários se demonstraram para a concretização deste trabalho.

Aos meus pais, Ilda e Carlos. Por me concederem o sopro da vida, pelo privilégio de ser amado incondicionalmente, pela oportunidade de aprender com dois seres humanos fantásticos, o que de melhor tem a vida para nos ensinar, pelos laços que nunca se quebrarão, por tudo o que sou e poderei vir a ser. Aos meus irmãos, Mafalda, Rita e João, aos meus sobrinhos, Catarina e Rafael, o carinho, a força, a paciência, a carolice, as risadas e todos os bons momentos. A toda a minha família, pelo apoio e pelo conjunto de pessoas fantásticas que o são.



## RESUMO

O presente trabalho teve como objectivo o desenvolvimento de uma metodologia para a avaliação da compostabilidade do couro, baseada na norma técnica para as embalagens e materiais de embalagens – EN 13432:2000.

Foram estudadas cinco amostras de couro ( $A_{11}$ ,  $A_{15}$ ,  $A_{20}$ ,  $A_{21}$  e  $A_{23}$ ) cujo o processo de produção exclui a aplicação de Crómio e outros metais pesados. As amostras foram sujeitas a condições de compostagem controladas, por um período médio de 10 dias, para medição da produção de  $CO_2$ . Aos resultados obtidos foi ainda aplicado o modelo matemático de Gompertz para prever o comportamento da degradação das amostras num período de 45 dias, no sentido de estimar a sua biodegradabilidade última. Verificou-se que todas as amostras apresentam potencial para se biodegradarem, com níveis de 22% ( $A_{11}$ ), 61% ( $A_{15}$ ), 63% ( $A_{20}$ ), 52% ( $A_{21}$ ) e 57% ( $A_{23}$ ).

Paralelamente as amostras foram sujeitas a condições de compostagem à escala real em duas instalações distintas –  $CVO_A$  ( $A_{11}$  e  $A_{20}$ ) e  $CVO_B$  ( $A_{20}$ ) – e posteriormente recuperadas para medição da produção de  $CO_2$  em ensaio laboratorial. A redução do potencial de biodegradabilidade (RPB) foi obtida através do balanço da produção de  $CO_2$  nos momentos pré e pós-compostagem, constituindo o método alternativo proposto para a verificação da biodegradabilidade do couro em sistemas de compostagem. Observou-se uma RPB média de 87% ( $A_{11}$ ) e 90% ( $A_{20}$ ) no ensaio da  $CVO_A$ , e de 93% ( $A_{20}$ ) no ensaio da  $CVO_B$ , indicando que o material tem capacidade para se biodegradar em condições de compostagem à escala real.

A capacidade de desintegração do material foi também avaliada num ensaio de compostagem à escala real, tendo-se determinado a quantidade de couro recuperado na fracção  $> 2mm$  após crivagem. Ambas as amostras  $A_{11}$  e  $A_{20}$  apresentaram um nível de desintegração de 100% no ensaio da  $CVO_A$ , e no ensaio da  $CVO_B$  verificou-se um nível de desintegração de 88% ( $A_{20}$ ).

A análise de qualidade dos compostos resultantes dos ensaios de desintegração revelou que os compostos da  $CVO_A$  apresentaram graus de estabilidade e maturação superiores aos da  $CVO_B$ . Com um desenvolvimento de temperatura típico de um composto maturado e índices de germinação superiores a 90%, os compostos da  $CVO_A$  apresentaram qualidade para utilização como correctivo orgânico. Os teores de metais pesados variaram com a origem dos compostos, contudo, a qualidade final atribuída com base neste parâmetro foi semelhante para todos os compostos.

A metodologia aplicada revelou-se adequada para o estudo da compostabilidade do couro, uma vez que permitiu caracterizar a sua capacidade inerente para se biodegradar, bem como avaliar o seu comportamento em condições de compostagem e o seu impacto na qualidade do composto produzido. O método desenvolvido para avaliar a biodegradabilidade à escala real revelou-se útil, permitindo comprovar a adequabilidade do couro para ser tratado em sistemas de compostagem.

**Palavras-chave:** *Biodegradabilidade; Compostabilidade; Compostagem; Couro; Desintegração; EN 13432:2000.*



## ABSTRACT

This study aimed the development of a methodology for the assessment of the compostability of leather based on the existing standard for packaging and packaging materials – EN 13432:2000.

Five samples of leather ( $A_{11}$ ,  $A_{15}$ ,  $A_{20}$ ,  $A_{21}$  e  $A_{23}$ ) whose production process excludes the application of Chromium and other heavy metals were studied. The samples were subjected to controlled composting conditions, for an average of 10 days testing-period for the measurement of  $CO_2$  production. The Gompertz model was applied to the obtained results to predict the degradation behavior of the samples over a period of 45 days in order to assess their ultimate biodegradability. It was found that all samples have the potential to biodegrade with levels of 22% ( $A_{11}$ ), 61% ( $A_{15}$ ), 63% ( $A_{20}$ ), 52% ( $A_{21}$ ) and 57% ( $A_{23}$ ).

Simultaneously the samples were subjected to full-scale composting conditions at the facilities of  $CVO_A$  ( $A_{11}$  and  $A_{20}$ ) and  $CVO_B$  ( $A_{20}$ ), and later retrieved for measuring the  $CO_2$  production in laboratory-scale testing. The reduction of the biodegradability potential (RBP) was obtained through the difference of the carbon dioxide released in pre and post-composting stages. This is an alternative method proposed to verify the biodegradation of leather in full-scale composting systems. The average RBP observed was 87% ( $A_{11}$ ) and 90% ( $A_{20}$ ) for the  $CVO_A$  tests and 93% ( $A_{20}$ ) for the  $CVO_B$  tests, indicating that the material has the ability to biodegrade in full-scale composting conditions.

The disintegration of the material was also assessed in a full-scale composting test by determining the amount of leather recovered in the fraction  $> 2$  mm after screening. Both  $A_{11}$  and  $A_{20}$  samples presented a disintegration level of 100% in the disintegration tests of  $CVO_A$ , while this level was 88% ( $A_{20}$ ) in the disintegration tests of  $CVO_B$ .

The quality assessment of the composts obtained from the disintegration trials of  $CVO_A$  revealed superior stability and maturity rates of these composts compared to the composts from  $CVO_B$ . With a typical temperature development of a matured compost and germination rates above 90%, the  $CVO_A$ 's composts showed a level of quality suitable for its application as a soil improver. The levels of heavy metals varied with the origin of the composts, however, the final quality assigned based on this parameter was similar for all composts.

The proposed methodology proved to be suitable for studying the compostability of leather, since it allowed to characterize its inherent ability to biodegrade, to evaluate its behavior in full-scale composting conditions and to assess its impact on the quality of the produced compost. The method developed to assess the biodegradability of leather in full-scale composting conditions proved useful, allowing to certify the suitability of leather to be treated in composting systems.

**Keywords:** *Biodegradability; Compostability; Composting; Leather; Disintegration; EN 13432:2000.*



## ÍNDICE DE MATÉRIAS

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Nota prévia.....	1
1.2. Enquadramento e definição do estudo.....	1
1.3. Objectivos da dissertação.....	4
1.4. Organização da dissertação.....	4
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
2.1. Valorização de resíduos pelo processo de compostagem.....	7
2.1.1. Fundamentos, objectivos e descrição geral do processo.....	7
2.1.2. Substratos adequados para o processo de compostagem.....	10
2.1.3. Parâmetros e factores operacionais determinantes.....	11
2.1.4. Estabilidade e maturidade dos compostos.....	17
2.1.5. Qualidade dos compostos.....	21
2.2. Esquemas de certificação de compostabilidade.....	22
2.2.1. Breve resenha histórica.....	22
2.2.2. Enquadramento legal.....	22
2.2.3. Discussão comparativa de normas técnicas para a certificação da compostabilidade de plásticos e materiais poliméricos.....	23
<b>3. PLANO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>33</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
4.1. Instalação piloto de compostagem.....	35
4.1.1. Descrição do sistema.....	35
4.1.2. Modo operativo.....	37
4.2. Sistemas de compostagem à escala real.....	37
4.2.1. Tecnosistema da CVO <sub>A</sub> .....	37
4.2.2. Tecnosistema da CVO <sub>B</sub> .....	38
4.3. Material de estudo e substratos.....	39
4.4. Metodologia.....	40
4.4.1. Processamento de amostras e substratos.....	40
4.4.2. Determinações analíticas.....	41

4.4.3. Determinação da biodegradabilidade.....	43
4.4.4. Determinação da desintegração.....	45
4.4.5. Métodos de cálculo.....	47
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>51</b>
<b>5.1. Caracterização dos materiais de estudo.....</b>	<b>51</b>
<b>5.2. Ensaios preliminares.....</b>	<b>53</b>
5.2.1. Estabelecimento do período de teste.....	53
5.2.2. Adequabilidade do material de referência.....	55
<b>5.3. Ensaios de biodegradabilidade.....</b>	<b>57</b>
5.3.1. Biodegradabilidade inerente do couro.....	57
5.3.2. Biodegradabilidade do couro nos sistemas à escala real.....	63
<b>5.4. Ensaios de desintegração.....</b>	<b>68</b>
<b>5.5. Ensaios de estabilidade e maturidade.....</b>	<b>72</b>
<b>5.6. Caracterização dos compostos.....</b>	<b>77</b>
<b>5.7. Metodologia para avaliação da compostabilidade do couro.....</b>	<b>80</b>
<b>6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>87</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>99</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Processo genérico de compostagem.....	7
<b>Figura 2.2</b> – Modelo conceptual da dinâmica do processo de compostagem.....	8
<b>Figura 2.3</b> – Evolução da temperatura durante o processo de compostagem.....	9
<b>Figura 2.4</b> – Factores que influenciam a decomposição dos substratos durante o processo de compostagem.....	12
<b>Figura 2.5</b> – Influência da relação C/N no processo de compostagem.....	16
<b>Figura 2.6</b> – Influência da granulometria das partículas no processo de compostagem.....	16
<b>Figura 2.7</b> – Evolução do pH durante o processo de compostagem.....	17
<b>Figura 2.8</b> – Esquema do ensaio de biodegradabilidade à escala laboratorial.....	27
<b>Figura 2.9</b> – Esquema do ensaio de desintegração à escala piloto.....	30
<b>Figura 4.1</b> – Esquema da instalação piloto de compostagem.....	35
<b>Figura 4.2</b> – Esquema simplificado da linha de tratamento da CVO <sub>A</sub> .....	38
<b>Figura 4.3</b> – Esquema simplificado da linha de tratamento da CVO <sub>B</sub> .....	39
<b>Figura 4.4</b> – A <sub>11</sub> triturada a 1 mm (A) e a 10 mm (A).....	40
<b>Figura 4.5</b> – Pormenores dos trituradores Retsch SM 300 (A) e Retsch Type ZM 1 (B).....	40
<b>Figura 4.6</b> – Composto da CVO <sub>A</sub> crivado a 6.3 mm (A) e a 2 mm (B).....	41
<b>Figura 4.7</b> – Triagem manual dos substratos para o ensaio de desintegração (A) e pormenor de material inerte encontrado nos resíduos da CVO <sub>B</sub> (B).....	41
<b>Figura 4.8</b> – Pormenor do saco (A) e bóia numerada (B) utilizados nos ensaios à escala real.....	44
<b>Figura 4.9</b> – Colocação dos sacos na pilha de compostagem da CVO <sub>A</sub> .....	44
<b>Figura 4.10</b> – Colocação dos sacos no túnel de compostagem da CVO <sub>B</sub> (A) e na pilha de maturação (B).....	45
<b>Figura 5.1</b> – Taxa de produção (A) e produção acumulada de CO <sub>2</sub> (B), produção acumulada de CO <sub>2</sub> em sobre os SV (C) e biodegradabilidade (D) no ensaio preliminar EbioA 1.....	54
<b>Figura 5.2</b> – Produção acumulada de CO <sub>2</sub> sobre os SV (A) e biodegradabilidade (B) no ensaio EbioA 2.....	56
<b>Figura 5.3</b> – Produção acumulada de CO <sub>2</sub> sobre os SV no ensaio EbioA 3 (A) e EbioA 4 (C) e biodegradabilidade nos ensaios EbioA 3 (B) e EbioA 4 (D).....	58
<b>Figura 5.4</b> – Ajuste do modelo de Gompertz às curvas de produção acumulada de CO <sub>2</sub> do Amido (A), amostra A <sub>20</sub> (B) e amostra A <sub>11</sub> (C) no ensaio EbioA 3.....	61
<b>Figura 5.5</b> – Ajuste do modelo de Gompertz às curvas de produção acumulada de CO <sub>2</sub> do Amido (A) e da amostra A <sub>20</sub> (B) no ensaio Ebio A 4.....	62

<b>Figura 5.6</b> – Produção acumulada de CO <sub>2</sub> em relação ao peso seco da amostra A <sub>20</sub> nos momentos pré (EbioA 4) e pós-compostagem (EbioA 5).....	65
<b>Figura 5.7</b> – Produção acumulada de CO <sub>2</sub> em relação ao peso seco da amostra A <sub>11</sub> (A) A <sub>20</sub> (B) nos momentos pré (EbioA 3) e pós-compostagem (EbioA 5).....	66
<b>Figura 5.8</b> – Pormenores das partículas de couro recuperadas na fracção > 2mm (A, B e D) e pormenor dos aglomerados formados pela deficiente homogeneização da mistura (C).....	71
<b>Figura 5.9</b> – Perfis de temperatura do ensaio de auto-aquecimento dos compostos produzidos no ensaio Edst 1.....	72
<b>Figura 5.10</b> – Perfis de temperatura do ensaio de auto-aquecimento dos compostos produzidos no ensaio Edst 2.....	73
<b>Figura 5.11</b> – Pormenor do desenvolvimento de populações fúngicas nas amostras RCB (S10) (A), RCA (S14) (B), RCA+A <sub>11</sub> (S25) (C) e RCA+A <sub>20</sub> (S27) (D).....	76
<b>Figura 5.12</b> – Esquema da metodologia proposta para avaliação da compostabilidade do couro.....	81
<b>Figura A.1</b> – Controlo <i>in situ</i> da temperatura na pilha de compostagem da CVO <sub>A</sub> .....	105

## ÍNDICE DE QUADROS

<b>Quadro 2.1</b> – Classificação dos resíduos orgânicos compostáveis.....	10
<b>Quadro 2.2</b> – Valores óptimos de temperatura para o processo de compostagem discutidos na literatura.....	13
<b>Quadro 2.3</b> – Metodologias e parâmetros discutidos na literatura para avaliação da estabilidade e maturidade dos compostos.....	18
<b>Quadro 2.4</b> – Grau de estabilidade do composto em função da temperatura máxima no ensaio de auto-aquecimento.....	19
<b>Quadro 2.5</b> – Relação dos ensaios de auto-aquecimento e respirometria.....	19
<b>Quadro 2.6</b> – Critérios de avaliação dos efeitos de fitotoxicidade dos compostos discutidos na literatura.....	20
<b>Quadro 2.7</b> – Parâmetros de avaliação de qualidade do composto.....	21
<b>Quadro 2.8</b> – Elementos gerais de caracterização do material de estudo.....	24
<b>Quadro 2.9</b> – Valores-limite para as substâncias perigosas presentes no material de estudo.....	24
<b>Quadro 2.10</b> – Metodologias e requisitos para determinação da biodegradabilidade do material de estudo.....	26
<b>Quadro 2.11</b> – Metodologias e requisitos para determinação do grau de desintegração do material de estudo.....	28
<b>Quadro 3.1</b> – Plano experimental.....	33
<b>Quadro 4.1</b> – Métodos analíticos.....	42
<b>Quadro 4.2</b> – Designação das misturas para os ensaios de biodegradabilidade à escala real.....	45
<b>Quadro 4.3</b> – Designação das misturas para os ensaios de desintegração à escala real.....	46
<b>Quadro 5.1</b> – Caracterização físico-química das amostras de couro.....	51
<b>Quadro 5.2</b> – Caracterização físico-química dos materiais de referência.....	51
<b>Quadro 5.3</b> – Caracterização físico-química dos inóculos e substratos.....	52
<b>Quadro 5.4</b> – Resultados modelados para a previsão da biodegradabilidade do material de estudo....	63
<b>Quadro 5.5</b> – Redução do peso seco das amostras no ensaio de biodegradabilidade à escala real EbioB 1.....	64
<b>Quadro 5.6</b> – Redução do peso seco das amostras no ensaio de biodegradabilidade à escala real EbioB 2.....	64
<b>Quadro 5.7</b> – Produção de CO <sub>2</sub> em relação ao peso seco das misturas nos momentos pré e pós-compostagem e respectiva redução do potencial de biodegradabilidade.....	67
<b>Quadro 5.8</b> – Redução do peso seco das amostras no ensaio de desintegração Edst 1.....	68
<b>Quadro 5.9</b> – Redução do peso seco das amostras no ensaio de desintegração Edst 2.....	69

<b>Quadro 5.10</b> – Peso seco do couro recuperado na fracção > 2mm após o ensaio de desintegração.....	69
<b>Quadro 5.11</b> – Temperatura máxima e respectiva classificação de acordo com a escala FCQAO (2003) dos compostos produzidos no ensaio Edst 1.....	72
<b>Quadro 5.12</b> – Temperatura máxima e respectiva classificação de acordo com a escala FCQAO (2003) dos compostos produzidos no ensaio Edst 2.....	73
<b>Quadro 5.13</b> – Índices de germinação médio ( $\mu$ G), de inibição de germinação (iG) e inibição de crescimento (iC) do ensaio de fitotoxicidade.....	74
<b>Quadro 5.14</b> – Caracterização físico-química dos compostos resultantes dos ensaios de desintegração.....	77
<b>Quadro 5.15</b> – Granulometria e peso volúmico dos compostos resultantes dos ensaios de desintegração.....	77
<b>Quadro 5.16</b> – Teores de metais pesados dos compostos resultantes dos ensaios de desintegração....	78
<b>Quadro A.1</b> – Preparação das misturas do ensaio EbioA 1.....	101
<b>Quadro A.2</b> – Caracterização físico-química do ensaio EbioA 1.....	101
<b>Quadro A.3</b> – Preparação das misturas do ensaio EbioA 2.....	101
<b>Quadro A.4</b> – Caracterização físico-química do ensaio EbioA 2.....	101
<b>Quadro A.5</b> – Preparação das misturas do ensaio EbioA 3.....	102
<b>Quadro A.6</b> – Caracterização físico-química do ensaio EbioA 3.....	102
<b>Quadro A.7</b> – Preparação das misturas do ensaio EbioA 4.....	102
<b>Quadro A.8</b> – Caracterização físico-química do ensaio EbioA 4.....	102
<b>Quadro A.9</b> – Caracterização e relação das misturas do ensaio EbioB 1.....	103
<b>Quadro A.10</b> – Caracterização e relação das misturas do ensaio EbioB 2.....	103
<b>Quadro A.11</b> – Preparação e caracterização das misturas do ensaio EbioA 5.....	103
<b>Quadro A.12</b> – Caracterização e relação das misturas do ensaio Edst 1.....	104
<b>Quadro A.13</b> – Caracterização e relação das misturas do ensaio Edst 2.....	104
<b>Quadro A.14</b> – Humidade dos compostos para o ensaio de auto-aquecimento.....	104
<b>Quadro A.15</b> – Dados globais do ensaio de germinação e crescimento.....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS

- AE** – Análise elementar
- Bio** – Nível de biodegradação (expresso em %)
- CBO** – Carência Bioquímica de Oxigénio
- CE** – Condutividade eléctrica (expressa em  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
- C/N** – Relação dos teores de carbono e azoto
- CO<sub>2</sub>** – Dióxido de Carbono
- COT** – Carbono Orgânico Total
- CQO** – Carência Química de Oxigénio
- CVG** – Coeficiente de variação da germinação (dispersão dos resultados de cada vaso face à germinação média do respectivo substrato)
- CVO** – Central de Valorização Orgânica
- CVP** – Coeficiente de variação do peso (dispersão dos resultados de cada vaso face à média do peso unitário de planta do respectivo substrato)
- Dst** – Nível de desintegração (expresso em %)
- EbioA** – Ensaio de biodegradabilidade à escala laboratorial
- EbioB** – Ensaio de biodegradabilidade à escala real
- Edst** – Ensaio de desintegração
- Edwr** – Ensaio de auto-aquecimento (*Dewars*)
- Efq** – Ensaio para determinação de parâmetros físico-químicos
- Egmn** – Ensaio de germinação e desenvolvimento de biomassa vegetal
- G** – Índice de germinação individual (expresso em % relativamente à quantidade inicial de sementes/vaso)
- Hum** – Humidade (expressa em %)
- iC** – Inibição do crescimento (expresso em %, medido em relação à média do peso unitário de planta do controlo)
- iG** – Inibição da germinação (expresso em %, medido em relação à germinação média do controlo)
- kCO<sub>2</sub>** – Taxa de produção de dióxido de carbono ( $\text{g CO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g substrato}^{-1}$ )
- MO** – Matéria orgânica
- NSG<sub>5</sub>** – número de sementes germinadas ao 5º dia de ensaio
- PNAPRI** – Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais
- PNETQUC** – Proposta de Norma para Especificações Técnicas sobre Qualidade e Utilizações do Composto

**PNGR** – Plano Nacional de Gestão dos Resíduos

**PP** – Peso total de plantas num vaso (expresso em g)

**PPU** – Peso unitário de planta por vaso (expresso em g)

**ps ou  $P_{105^{\circ}\text{C}}$**  – Peso seco (expresso em g ou kg)

**pt.q.** – Peso tal e qual ou peso húmido (expresso em g ou kg)

**$Q_{\text{ar}}$**  – Caudal de ar (expresso em mL/min)

**RPB** – Redução do potencial de biodegradação (expresso em %)

**RPS** – Redução de peso seco (expresso em %)

**RSU** – Resíduos Sólidos Urbanos

**RUB** – Resíduos Urbanos Biodegradáveis

**ST** – Sólidos totais (expressos em %)

**SV** – Sólidos voláteis (expressos em % de peso seco)

**Tc** – Temperatura de contracção do couro (expressa em  $^{\circ}\text{C}$ )

**ThCO<sub>2</sub>** – Produção máxima teórica de dióxido de carbono (expressa em g CO<sub>2</sub>)

**$Y_{\text{máx}}$**  – Produção máxima de dióxido de carbono (expressa em gCO<sub>2</sub>)

**$Y_0$**  – Produção inicial de dióxido de carbono (expressa em gCO<sub>2</sub>)

**$\mu\text{G}$**  – Índice de germinação médio (expresso em %)

**$\mu\text{PP}$**  – Média do peso total de plantas num vaso (expressa em g)

**$\mu\text{PPU}$**  – Média do peso unitário de planta por vaso (expressa em g)

**$\mu_{\text{máx}}$**  – Taxa específica máxima de crescimento (expressa em gCO<sub>2</sub>/h)

**$\lambda$**  – Duração da fase de latência (expressa em h)

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Nota prévia

O presente trabalho foi realizado no âmbito do projecto Be Nature – Desenvolvimento de couro e calçado biodegradável (Projecto nº 2010/011473), co-financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do Quadro de Referência Estratégica Nacional (QREN), no âmbito do Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico, pelo Programa Operacional Factores de Competitividade (COMPETE). Este projecto envolveu a parceria e co-promoção de entidades empresariais (António Nunes de Carvalho SA e Comforsyst SA), tecnológicas (Centro Tecnológico do Calçado de Portugal e Centro Tecnológico das Indústrias do Couro), e uma entidade do sistema científico nacional (Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa).

## 1.2. Enquadramento e definição do estudo

As sociedades modernas, especialmente na cultura ocidental, apresentam padrões elevados, e tendencialmente crescentes, de produção de resíduos. Esta evidência tem uma relação estreita com o aumento da população e a melhoria da qualidade de vida, suportados no crescimento económico e desenvolvimento tecnológico, verificados desde a era industrial (Wilk, 2002; OECD, 2005; Levy e Cabeças, 2006; EU, 2010; Reusswig *et al.*, s.d.). Na Europa, por exemplo, registou-se um aumento de 13% na produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) entre 1995 (227 milhões de toneladas) e 2009 (256 milhões de toneladas), em concordância com o aumento de 29% do Produto Interno Bruto da região, em igual período (Eurostat, 2011).

A produção crescente de resíduos vem exercendo pressões sobre o ambiente, com impactes nocivos resultantes, sobretudo, da sua gestão e deposição inadequadas. Estes incluem a poluição generalizada de recursos naturais (água, ar e solos), contribuição para a intensificação das alterações climáticas, proliferação de vectores transmissores de doenças, impactes negativos na saúde pública, degradação estética do meio, entre outros (Rushton, 2003; Boadi e Kuitunen, 2005; Cointreau, 2006; APA, 2009).

A gestão dos resíduos é então uma temática importante nas decisões estratégicas dos governos e das organizações (OECD, 2005). Na União Europeia a Directiva–Quadro dos Resíduos (2008/98/EC) estabelece uma estratégia orientada para a redução da produção de resíduos e, sempre que possível, o aproveitamento dos sub-produtos da sua valorização (EU, 2010). Contudo, e ainda que considerada

uma opção de último recurso, a deposição em aterro terá sempre um papel importante a desempenhar em qualquer sistema de gestão de resíduos (Levy e Cabeças, 2006). Assim, a estratégia para a gestão dos resíduos na União Europeia estrutura-se numa lógica hierarquizada:

- Prevenção,
- Preparação para a reutilização,
- Reciclagem (material, orgânica),
- Outras formas de valorização (energética),
- Eliminação (deposição em aterro).

Parte integrante desta estratégia é a Directiva Europeia 1999/31/CE que regulamenta a deposição de resíduos em aterro, donde se destaca o imperativo da redução dos Resíduos Urbanos Biodegradáveis (RUB) que sofrem este destino. São apontados factores de ordem ambiental (e.g. emissões de Gases de Efeito-Estufa, poluição de recursos hídricos) justificando a necessidade do cumprimento deste objectivo, favorecendo alternativas mais sustentáveis: como a reciclagem orgânica e a valorização energética (1999/31/CE; APA, 2009). Transposta para a legislação nacional no Decreto Lei nº 152/2002, revogado pelo Decreto Lei nº 183/2009, a directiva 1999/31/CE permitiu o estabelecimento de metas quantitativas na redução da deposição de resíduos em aterro, objectivando a redução para 35% da quantidade total, em peso, dos RUB produzidos em 1995 em Portugal, até Julho de 2020 (DL 183/2009).

O Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR) é o documento orientador da política de gestão de resíduos em Portugal para o período 2011 – 2020, que superintende os restantes planos sectoriais, estratégias e programas da temática. Em concordância com os objectivos a nível comunitário, o PNGR fixa em 20% a meta para a redução da quantidade total de resíduos produzidos até 2020, tendo como referência a produção do ano de 2009. No âmbito da sua estratégia estipula como objectivos a promoção da eficiência da utilização de recursos naturais na economia, bem como a prevenção ou redução dos impactes adversos da produção e gestão de resíduos (Ferrão *et al.*, 2011).

Subordinado ao PNGR surge o Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais (PNAPRI) que se foca nos sistemas de produção, estipulando medidas e tecnologias de prevenção da poluição relacionados com a actividade industrial. O PNAPRI destaca alguns dos benefícios para as empresas e industriais na implementação de um processo produtivo sustentável, com vista a prevenção da produção de resíduos e redução da poluição (INETI, 2001):

- Redução de custos de fabrico,
- Redução do custo de escoamento dos resíduos industriais,
- Redução do custo de tratamento de efluentes,
- Melhoria da imagem no mercado (com potencial aumento de vendas em geral para produtos de grande consumo).

A indústria dos curtumes, sendo um sector industrial importante, tanto a nível mundial como nacional, e ciente dos seus impactes ambientais e dos benefícios referidos, vem recentemente implementando as estratégias definidas pelos documentos citados. Um exemplo claro passa pelo reconhecimento da gestão inadequada dos seus resíduos, cujo potencial para reciclagem ou valorização energética é



desperdiçado, quando o seu destino principal é a deposição em aterro sanitário (UNIDO, 2000; Kanagaraj *et al.*, 2006; CTCP, 2012a,b; Lee e Rahimifard, 2012).

De facto, do ponto de vista de estratégia ambiental, uma vez que transforma resíduos da indústria de processamento de carne e matadouros em materiais de valor acrescentado, a indústria do couro acaba por ter um impacto positivo (Rao *et al.*, 2004; Mandal *et al.*, 2012). No entanto, a produção de resíduos sólidos potencialmente perigosos, cujo destino final é maioritariamente o aterro sanitário, constitui o seu ónus ambiental mais significativo (CTCP, 2012a):

- Em Portugal estima-se em 15 000 toneladas o total da produção anual de resíduos de couro no sector do calçado (CTCP, 2012a),
- A nível mundial, no ano de 2000, estimava-se uma produção de cerca de 2 000 000 t/ano de resíduos, relativamente a todos os sectores produtivos desta indústria (UNIDO, 2000),
- Dos sectores produtivos da indústria dos curtumes o mais importante, tanto em termos de actividade económica, bem como da produção de resíduos, é o calçado, com uma utilização de cerca de 60% de todo o couro produzido (UNIDO, 2000); O consumo destes produtos também se mostrou crescente, registando um aumento de 800% entre 1950 e 2005, num total de 20 000 milhões de pares de sapatos produzidos para satisfazer a procura (World Footwear, 2007 citado por Rahimifard *et al.*, 2007).

Um aspecto fundamental na produção de couro é o processo de curtimenta, pelo qual o produto natural (pele) é estabilizado, tornando-se resistente ao ataque microbiológico e adquirindo propriedades adequadas para o processo de fabrico (INETI, 2000; Orlita, 2004). Essencialmente existem três tipos de agentes de curtimento: vegetal, mineral e sintético. O curtimento com base em agentes minerais, especialmente o Crómio (método *Wet-blue*), é o mais utilizado na produção de couro (cerca de 90% das unidades produtoras adoptam este método), por conferir melhores características ao mesmo e pelos menores custos de produção associados (INETI, 2000; Bertazzo *et al.*, 2012; Comunicação pessoal da Eng<sup>a</sup> Teresa Salgueiro, 3 de Outubro de 2013).

Bertazzo *et al.* (2012) referem que o couro curtido ao Crómio apresenta um elevado grau de estabilidade, com uma durabilidade frequentemente superior ao seu tempo de vida útil enquanto artigo de consumo. Em fim de vida, estes resíduos serão encaminhados para aterro, o que representa um elevado custo económico e perda de espaço para deposição de resíduos, dado o potencial para valorização destes (Cabezza *et al.*, 1998; Bertazzo *et al.*, 2012; CTCP, 2012a).

Tendo em conta estes problemas, tem-se notado um esforço por parte da indústria em aplicar métodos de curtimenta alternativos (e.g. com taninos sintéticos – método *Wet-white*). Este método permite que o material mantenha as características mais desejáveis, mantendo o potencial para se degradar naturalmente (INETI, 2000; Bertazzo *et al.*, 2012; Comunicação pessoal da Eng<sup>a</sup> Teresa Salgueiro, 3 de Outubro de 2013).

Esta e outras inovações poderão permitir a gestão sustentável dos resíduos da indústria dos curtumes, tornando a compostagem e outros métodos de valorização como a digestão anaeróbia, reciclagem e produção de materiais compósitos, opções válidas para a gestão dos resíduos gerados (Dalev e

Simeonova, 1996; Taylor *et al.*, 1998; UNIDO, 2000; Puentener, 2004; Rao *et al.*, 2004; Rao *et al.*, 2007; Shao *et al.*, 2008; Joseph e Nithya, 2009; Ferreira *et al.*, 2010; Sekaran e Ravindran, 2010; Oliveira *et al.*, 2011; Mandal *et al.*, 2012; CTCP, 2012a,b).

O desenvolvimento de couros biodegradáveis em condições de compostagem é um objectivo recente, patente, não só no presente projecto, mas também noutros polos de investigação como é o caso do Instituto Tecnológico del Calzado y Conexas – INESCOP (Bertazzo *et al.*, 2012). À semelhança do sector dos materiais poliméricos, o sucesso de novos couros biodegradáveis no mercado passará pelo estabelecimento de um esquema de certificação normalizado, que permita verificar as características reclamadas pelo produtor. Neste sentido, o enquadramento legal, a normalização do procedimento de avaliação da compostabilidade, e a criação de um rótulo de certificação de produtos, serão imprescindíveis.

O autor entende que o estudo da temática proposta é relevante, pois ambiciona contribuir para a normalização de um procedimento de avaliação de compostabilidade, possibilitando a criação de um rótulo que distinga os materiais compostáveis no sector industrial dos curtumes. Desta forma, o desenvolvimento destes materiais poderá ser incentivado, em virtude dos benefícios ambientais e económicos que estes podem representar, contribuindo, ultimamente, para a redução dos impactes ambientais da indústria dos curtumes. Em última análise, a contribuição para o cumprimento dos princípios e metas definidas nos diplomas de lei e documentos estratégicos citados, justifica, também, a realização da presente dissertação.

### **1.3. Objectivos da dissertação**

A presente dissertação tem como objectivo principal o desenvolvimento de uma metodologia para a avaliação da biodegradabilidade e capacidade de desintegração do couro, em condições de compostagem. Na prossecução do mesmo foram estabelecidos os seguintes objectivos secundários:

- Optimizar as condições de ensaio para o estudo da biodegradabilidade das amostras de couro à escala laboratorial;
- Caracterizar o couro quanto à sua biodegradabilidade em condições de compostagem à escala laboratorial;
- Caracterizar o couro quanto à sua biodegradabilidade e capacidade de desintegração em condições de compostagem à escala real;
- Avaliar a qualidade do composto obtido no processo de compostagem do couro.

### **1.4. Organização da dissertação**

A presente dissertação encontra-se estruturada em seis capítulos, uma secção de referências bibliográficas e uma secção de anexos.

No capítulo introdutório é apresentado um enquadramento geral do problema: as linhas estratégicas para a gestão de resíduos a nível europeu e nacional, as características da indústria dos curtumes e a

nova tendência para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis e compostáveis, e a necessidade de desenvolver uma metodologia para a avaliação da compostabilidade destes materiais. Na sequência do enquadramento apresentam-se os objectivos e a organização da dissertação.

O capítulo 2 apresenta a revisão de bibliografia realizada, começando por discutir os fundamentos do processo de compostagem, com uma descrição geral da sua evolução e das transformações que vão ocorrendo nos substratos ao longo do mesmo. Os parâmetros de maior relevo para o processo de compostagem são também analisados, destacando a sua dinâmica e relevância para a qualidade final do composto. Os parâmetros de qualidade do composto são discutidos, dando uma perspectiva das metodologias existentes, critérios de avaliação e classificação e as utilizações do composto correspondentes. É apresentada uma breve resenha histórica do problema dos plásticos e materiais poliméricos, e de que forma este influenciou uma nova visão na gestão de resíduos e *design* de novos materiais biodegradáveis neste sector. É feita uma revisão do enquadramento legal para o problema das embalagens, discutindo os princípios que regem a certificação da biodegradabilidade e compostabilidade das mesmas. No seguimento do enquadramento legal é feita uma discussão comparativa das normas técnicas e esquemas de certificação de compostabilidade de materiais poliméricos, com uma perspectiva de aplicação deste enquadramento a diferentes materiais, com destaque para o couro.

O capítulo 3 diz respeito ao plano experimental onde são apresentadas as actividades experimentais realizadas e o respectivo objectivo no âmbito do estudo.

No capítulo 4 é feita a caracterização da instalação de ensaio à escala laboratorial (piloto de compostagem), discutindo os pormenores do seu funcionamento, as suas capacidades e limitações. São também caracterizadas as Centrais de Valorização Orgânica CVO<sub>A</sub> e CVO<sub>B</sub>, onde se realizaram os ensaios à escala real, discutindo os respectivos processos de funcionamento e os aspectos que as distinguem. São também apresentados e caracterizados os materiais de estudo e os substratos estudados. As metodologias aplicadas na parte experimental deste trabalho, bem como os métodos de cálculo, são também apresentados, referindo, quando aplicável, as normas de referência em que se baseiam e aspectos adaptados ou alterados no âmbito do estudo.

No capítulo 5 são apresentados os resultados finais e a respectiva discussão, numa perspectiva de relacionar as informações obtidas em cada actividade experimental entre si, e com as observações de outros autores. É discutida a biodegradabilidade inerente das diferentes amostras de couro estudadas à escala laboratorial, com a aplicação do modelo de Gompertz no sentido de prever o comportamento das mesmas num período de ensaio mais longo. A biodegradabilidade e capacidade de desintegração à escala real são também relacionadas com a compatibilidade do couro com os processos de tratamento em condições de compostagem. Realiza-se a caracterização dos compostos obtidos, no sentido de determinar a sua qualidade e averiguar se é possível a sua aplicação como correctivo orgânico através da verificação de: estabilidade (perfil de temperatura num teste de auto-aquecimento), grau de maturação (efeitos de fitotoxicidade na germinação e desenvolvimento de biomassa vegetal), teor de metais pesados, e outros parâmetros físico-químicos. Por fim, é apresentada a proposta de metodologia para avaliação da compostabilidade do couro, resultante das conclusões retiradas da discussão dos resultados. Este capítulo é ainda complementado por todos os anexos existentes que compreendem a caracterização dos diversos ensaios realizados (quadros A.I a A.13), o balanço de humidade no ensaio

de auto-aquecimento (A.14), o controlo de temperatura no processo de compostagem da CVO<sub>A</sub> (figura A.1) e os resultados globais do ensaio de fitotoxicidade (quadro A.15).

O sexto e último capítulo apresenta as principais conclusões retiradas do trabalho experimental, avaliando os aspectos mais críticos das metodologias aplicadas e sugerindo futuras melhorias.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

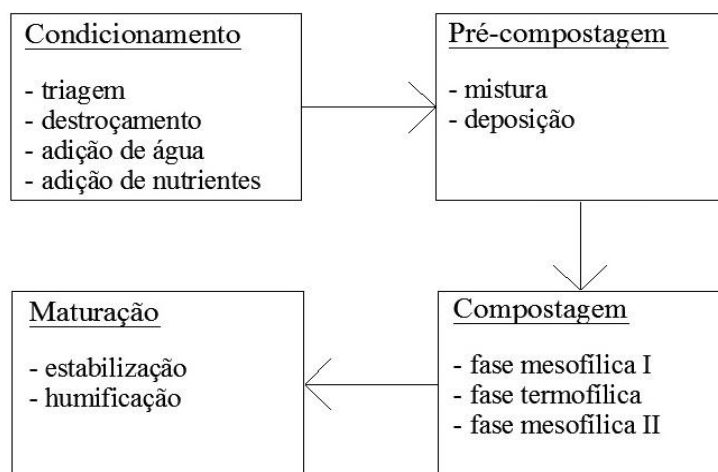
### 2.1. Valorização de resíduos pelo processo de compostagem

#### 2.1.1. Fundamentos, objectivos e descrição geral do processo

A compostagem pode definir-se como um processo aeróbio de degradação de substratos orgânicos mediado por microrganismos, mediante condições específicas e controladas, dando origem a um produto final estável, higienizado, não fitotóxico, rico em húmus e com valor ambiental e económico – o composto (Haug, 1980, 1993; Merkel, 1981; Zucconi e Bertoldi, 1987; Golueke *et al.*, 1993; Vallini, 1995; Epstein, 1997; INR, 2002; Nakasaki *et al.*, 2005; Levy e Cabeças, 2006; Palin e O'Malley, 2008).

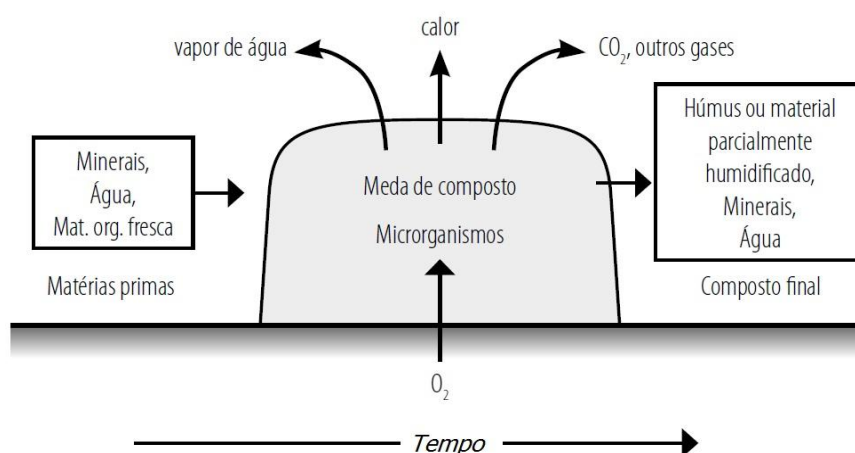
Do ponto de vista do processo em si, o objectivo da compostagem passa pela valorização da fracção orgânica dos RSU, integrando-se, em conjunto com a digestão anaeróbia, num sistema de gestão de resíduos que favorece a reciclagem orgânica em detrimento da deposição em aterro (Beffa *et al.*, 1995; Vallini, 1995; EU, 2010). Considerando o produto final da compostagem, o objectivo passa pela produção de um produto estável, maturado, livre de compostos tóxicos e metais pesados, e com qualidade adequada para aplicação no solo como correctivo orgânico (Zuconi e Bertoldi, 1987; Golueke *et al.*, 1993; Haug, 1993; Vallini, 1995).

Sendo um processo industrial, a compostagem pode ser esquematizada num diagrama linear (figura 2.1), representando as fases necessárias à produção do composto (Border, 2003).



**Figura 2.1** – Processo genérico de compostagem (adaptado de Border, 2003)

A dinâmica da compostagem assenta, fundamentalmente, na sucessão de populações microbiológicas naturalmente ocorrentes no substrato (Golueke *et al.*, 1993; Vallini, 1995). Estas degradam a matéria orgânica (MO) dando origem a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), vapor de água, energia (calor) e compostos húmicos, quando na presença de oxigénio (Haug, 1993). As condições específicas em que se processa a compostagem, a possibilidade de controlo sobre as mesmas, bem como o factor tempo, diferenciam-na de um processo de putrefacção que ocorre espontâneamente em ambiente natural (Golueke *et al.*, 1993; Queda, 1999). Ainda, segundo Epstein (1997), a presença ou ausência de oxigénio permite distinguir os processos de degradação da MO promovidos por via biológica: compostagem/bio-oxidação (ambiente aeróbio), fermentação (ambiente anaeróbio). A figura 2.2 apresenta um modelo conceptual do processo de compostagem.



**Figura 2.2** – Modelo conceptual da dinâmica do processo de compostagem (adaptado de Batista e Batista, 2007)

Tipicamente, o processo de compostagem propriamente dito, divide-se em duas fases fundamentais, claramente distinguíveis pelas condições ambientais em que ocorrem (temperatura, pH), pelos microrganismos presentes, pela taxa de degradação e pelas alterações físico-químicas no substrato. A primeira fase, de degradação intensiva ou fase de compostagem – *composting stage* – onde ocorre a degradação da maior parte dos substratos. A segunda fase, de maturação – *curing stage* – onde se verifica a estabilização do composto, com a degradação de compostos complexos e síntese de compostos orgânicos húmicos (Merkel, 1981; Golueke *et al.*, 1993; Haug, 1993; Palin e O'Malley, 2008).

Numa fase inicial dá-se a colonização do substrato por parte de populações mesofílicas, que suportam temperaturas entre os 10 e os 40 °C, esta fase pode demorar entre algumas horas e alguns dias, dependendo das características do substrato. Assim, predominantemente constituídas por bactérias e fungos mesofílicos (Kutzner, 2000; Tuomela *et al.*, 2000), as populações microbiológicas iniciam a degradação dos compostos de constituição molecular mais simples – açúcares e aminoácidos – com a formação de ácidos gordos voláteis (Golueke *et al.*, 1993). Também nesta fase são hidrolisadas as proteínas, que disponibilizam a maior parte do azoto assimilado aquando da formação de nova biomassa microbiana (Kehren e Vaillant, 1963 citados por Silveira, 1987).

As reacções exotérmicas do metabolismo biológico na oxidação da matéria orgânica originam a libertação calor, que se acumula na massa em compostagem dada a fraca condutividade térmica dos substratos (Hogan *et al.*, 1989), dando-se um aumento exponencial da temperatura – fenómeno conhecido por auto-aquecimento (Kutzner, 2000). Eventualmente a temperatura atinge valores

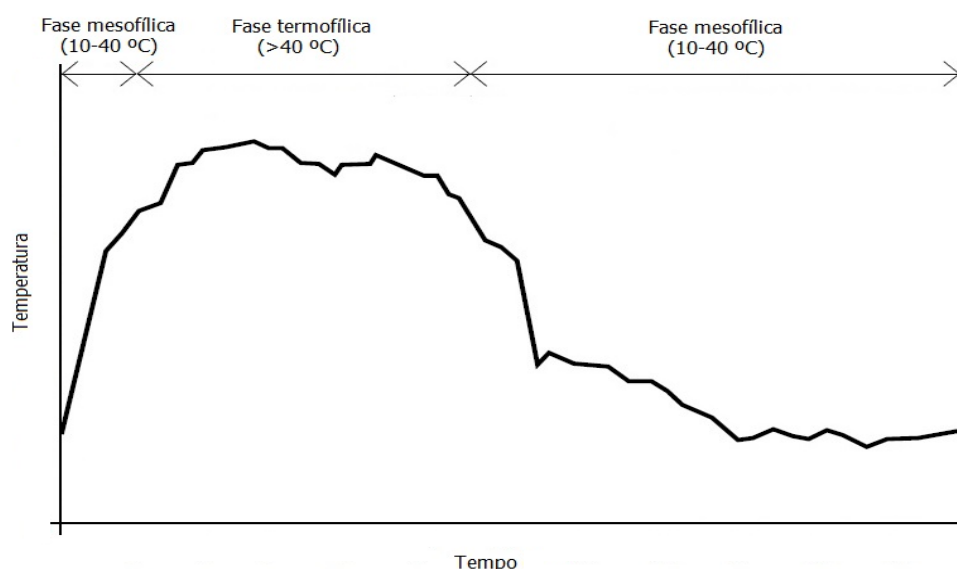
elevados, na ordem dos 45 °C, eliminando os organismos mesofílicos e dando origem à fase termofílica (Tuomela *et al.*, 2000; Nakasaki *et al.*, 2005).

Haug (1993) destaca a importância da produção e acumulação de calor, e do respectivo aumento de temperatura (podendo atingir os 60 a 70 °C), que caracterizam esta fase de degradação intensa, verificando-se a inactivação de agentes patogénicos e a destruição de sementes infestantes. A maior parte dos substratos é degradada nesta fase (Kehren, 1981 citado por Silveira, 1987), onde as necessidades de oxigénio são maiores (Hogland *et al.*, 2003). Aqui predominam bactérias termofílicas do género *Bacillus* e fungos *Actinomicetes* (Tuomela *et al.*, 2000).

Durante esta fase a temperatura tende a manter-se constante, uma vez que a produção de calor é equilibrada pela sua dissipação (Kutzner, 2000; Batista e Batista, 2007). Ao fim de algum tempo, os substratos que restam são dificilmente degradáveis, pelo que os microrganismos termofílicos deixam de ter uma fonte de carbono acessível, diminuindo a sua actividade e, consequentemente, dá-se o arrefecimento da massa em compostagem e a recolonização de organismos mesofílicos (Golueke *et al.*, 1993; Haug, 1993).

Segue-se a fase de maturação que, segundo Bertoldi (1993), corresponde a um processo de humificação. Os substratos que ainda subsistem e se encontram em degradação nesta fase, são os substratos mais complexos como a celulose, hemicelulose e lenhina. Este processo é mediado por microrganismos especializados que hidrolisam aqueles compostos em unidades orgânicas mais simples e acessíveis à restante microfauna (Crawford, 1983 citado por Silveira, 1987).

Resultado desta degradação lenta, em condições aeróbias, mas não fortemente oxidantes, é a síntese de substâncias húmicas (Queda, 1999) contribuindo para a presença de uma fracção de carbono importante no produto final. Chen e Inbar (1993) referem que cerca de 25% do carbono presente no substrato original é incorporado no composto como material húmico. Esta fase final do processo ocorre numa gama de temperaturas mesofílicas (Golueke *et al.*, 1993; Haug, 1993). A figura 2.3 representa a dinâmica da temperatura nas diferentes fases do processo, descritas nos parágrafos anteriores.



**Figura 2.3** – Evolução da temperatura durante o processo de compostagem (adaptado de Batista e Batista, 2007)

### 2.1.2. Substratos adequados para o processo de compostagem

Uma discussão sobre a adequabilidade dos substratos para o processo de compostagem, passa pelo reconhecimento da influência daqueles na qualidade final do composto, bem como na eficiência global do processo. Desde logo pela heterogeneidade característica dos mesmos ao nível da sua composição química (metais pesados, teor em matéria orgânica, nutrientes), física (teor de humidade, granulometria/porosidade) e biológica (presença de microrganismos decompositores), o que pode, por exemplo, determinar a necessidade da fase de pré-processamento dos substratos antes de se iniciar o processo de compostagem (Golueke *et al.*, 1993; Haug, 1993; Queda, 1999; Levy e Cabeças, 2006).

De acordo com Golueke *et al.* (1993), todos os resíduos constituídos por matéria orgânica, animal ou vegetal, são adequados para o processo de compostagem. Por seu turno, Haug (1993) indica as lamas resultantes dos sistemas de tratamento de águas residuais, a fracção orgânica dos RSU e os resíduos verdes (resultantes das actividades agro-industriais e jardinagem), como substratos passíveis de valorização num processo de compostagem. Batista e Batista (2007) esclarecem que apenas os resíduos orgânicos fermentáveis e não poluídos, são apropriados para valorização por compostagem. Salvaguardando ainda, que a valorização de subprodutos minerais (borras calcárias ou cinzas de madeira) é possível, dado o destino agrícola dos compostos. Mustin (1987) citado por Batista e Batista (2007), esquematiza, de acordo com a origem e características físico-químicas, os resíduos passíveis de valorizar no processo de compostagem (quadro 2.1).

**Quadro 2.1** – Classificação dos resíduos orgânicos compostáveis segundo Mustin (1987) (adaptado de Batista e Batista, 2007)

Classificação	Substratos
Química	Resíduos orgânicos: <ul style="list-style-type: none"><li>• Ricos em carbono</li><li>• Ricos em azoto</li></ul>
	Resíduos minerais (adjuvantes do processo): <ul style="list-style-type: none"><li>• Resíduos básicos (calcários, cinzas)</li><li>• Sais residuais (carbonato de cálcio, sulfatos, fosfatos)</li></ul>
Física	Resíduos sólidos Resíduos semi-sólidos Resíduos líquidos
Origem	Resíduos domésticos Resíduos provenientes da distribuição e das actividades de serviços: <ul style="list-style-type: none"><li>• Resíduos orgânicos provenientes do comércio alimentar</li><li>• Resíduos provenientes do sector primário: Resíduos da actividade agrícola (palhas, estrumes, resíduos de colheita, armazenamento);</li><li>• Resíduos de indústrias extractivas (fosfatos, calcário, dolomites)</li></ul>
	Resíduos provenientes do tratamento de efluentes líquidos e gasosos: <ul style="list-style-type: none"><li>• Lamas de tratamento de águas residuais (industriais, municipais)</li></ul>



No que concerne à eficiência e duração do processo há que ter em conta a potencialidade dos substratos para a biodegradação. Este potencial prende-se, essencialmente, com a sua composição bioquímica, o que influencia a sua susceptibilidade ao ataque microbiológico. Desta forma, os substratos imediatamente biodegradáveis (hidratos de carbono, lípidos e proteínas) constituem uma fonte de carbono e azoto facilmente disponível, ao passo que os dificilmente degradáveis (compostos celulósicos e lenhina) tendem a ser limitantes neste aspecto (Kutzner, 2000; Batista e Batista, 2007).

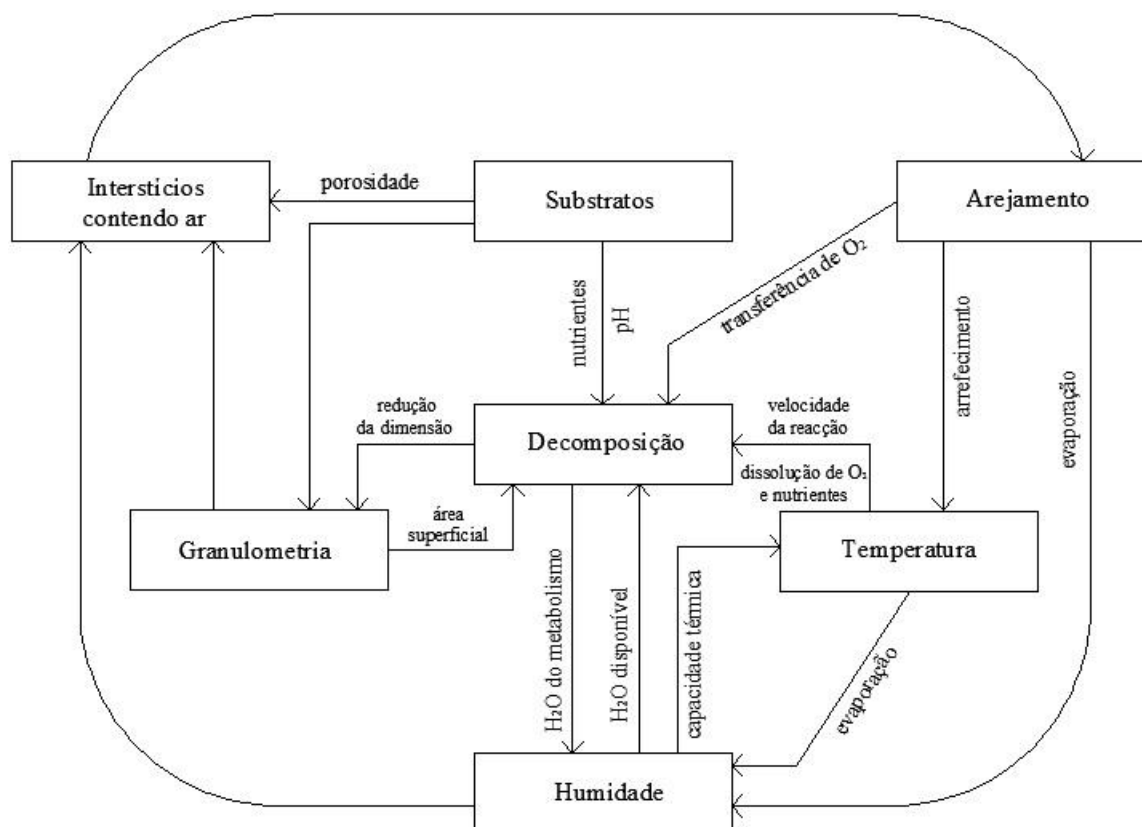
Haug (1993) considera que o teor em lenhina de uma substância pode ser um indicador global da sua biodegradabilidade num processo de compostagem. Este autor observa que a biodegradabilidade de um substrato contendo um teor nulo de lenhina, de acordo com o modelo proposto por Chandler *et al.* (1980), será 83%. Tal facto deve-se à produção de sub-produtos microbiológicos, durante a decomposição dos compostos orgânicos, cujo potencial de biodegradabilidade é baixo. A este respeito, Haug (1993) explica que a remoção de sólidos voláteis deverá ser limitada a um valor máximo situado entre 80% e 90%.

Visto que a dinâmica da compostagem implica a sucessão de populações microbiológicas, com diferentes necessidades nutricionais, e diferente capacidade de degradação dos compostos orgânicos, a presença exclusiva de matéria rapidamente biodegradável no substrato em compostagem não é, necessariamente, algo desejável. A heterogeneidade composicional dos resíduos, apesar de todos os problemas que pode levantar, encerra em si a vantagem de disponibilizar uma grande variedade de nutrientes, necessários ao processo de compostagem (Golueke *et al.*, 1993; Haug, 1993; Kutzner, 2000; Batista e Batista, 2007).

### **2.1.3. Parâmetros e factores operacionais determinantes**

Nos sistemas de compostagem há um controlo propositado das variáveis que influenciam o processo, podendo, em última análise, afectar a taxa de degradação do substrato, o que se traduz na capacidade efectiva de prever o comportamento do sistema (Golueke *et al.*, 1993; Haug, 1993; Queda, 1999). A comprovar este facto é possível encontrar na literatura autores que se dedicaram ao estudo da influência de diversas variáveis na eficiência do processo, propondo mesmo modelos matemáticos para a previsão e optimização do processo (Suler e Finstein, 1977; Haug, 1980, 1993; Bach *et al.*, 1984; McKinley e Vestal, 1984; Silveira, 1987, 1999; Keener *et al.*, 1993; Kaiser, 1996; Das e Keener, 1997; Hamoda *et al.*, 1998; Hamelers, 2001; Nakasaki e Ohtaki, 2002; Liang *et al.*, 2003; Mason, 2006, 2008a,b; Richard e Walker, 2006; Gomes e Pereira, 2008; Petric e Selimbašić, 2008; Baptista *et al.*, 2012).

Essencialmente, segundo Queda (1999) e Baptista (2009), os factores que mais influenciam o processo de compostagem são aqueles que afectam, de alguma forma, o metabolismo dos microrganismos decompositores da MO e respectiva transformação num produto estável e humificado. Neste sentido, a intervenção sobre os parâmetros operacionais do processo é realizada com o objectivo de criar, e manter, as condições óptimas, ou pelo menos necessárias, ao desenvolvimento dos microrganismos. Esta intervenção é verificada logo nas fases iniciais do processo, como seja o condicionamento e processamento dos substratos. A figura 2.4 apresenta um esquema dos factores determinantes no processo de compostagem e as suas interrelações.



**Figura 2.4** – Factores que influenciam a decomposição dos substratos durante o processo de compostagem (adaptado de Queda, 1999)

### *Temperatura*

A temperatura é um factor ambiental fundamental no que respeita à dinâmica da compostagem. Ao condicionar a actividade microbiológica, manifesta a sua influência na velocidade de degradação dos substratos orgânicos. É também um factor limitante e indutor da variabilidade de populações microbiológicas nas diferentes fases do processo, em virtude dos diferentes intervalos óptimos de temperatura que as caracterizam (Nakasaki *et al.*, 1985; Finstein *et al.*, 1987a; Silveira, 1999; Liang *et al.*, 2003; Richard e Walker, 2006).

O processo pode ser descrito como um ciclo de *feedback* positivo, onde a actividade microbiana inicial leva à acumulação de calor na massa em compostagem, aumentando a temperatura do meio. Este aumento de temperatura vai estimular ainda mais a actividade dos microrganismos, que vão gerar mais energia, e assim sucessivamente. Eventualmente o processo transforma-se num ciclo de *feedback* negativo, garantindo que não há limitação de O<sub>2</sub> ou extracção propositada de calor, quando a temperatura atinge um patamar em que se torna limitante, inibindo a actividade microbiológica (cerca dos 70 °C). Estas condições podem tornar insustentável a sobrevivência dos microrganismos termofílicos e, consequentemente, causar a esterilização dos substratos (Nakasaki *et al.*, 1985; Finstein *et al.*, 1987a; Haug, 1993; Richard e Walker, 2006).

A extensão de estudos encontrados na literatura é o reflexo do debate sobre o intervalo óptimo de temperatura em que o processo de compostagem deve ocorrer (Jerris e Regan, 1973 citados por Nakasaki *et al.*, 1985; Suler e Finstein, 1977; Bach *et al.*, 1984; McKinley e Vestal, 1984; Nakasaki *et*

*al.*, 1985; Rynk *et al.*, 1992; Golueke *et al.*, 1993; Haug, 1993; Richard e Walker, 2006). Richard e Walker (2006) esclarecem que os vários estudos realizados, apesar das diferenças na constituição dos substratos, nos intervalos de temperaturas testados e modelos aplicados, prevêm um intervalo óptimo de temperatura entre os 40 e os 70 °C. Rynk *et al.* (1992) apontam para uma gama óptima de temperatura situada entre 54 e 60 °C, intervalo onde se encontra o valor óptimo de 58.6 °C apresentado e adoptado por Baptista (2009) no seu estudo, citando vários autores (quadro 2.2).

**Quadro 2.2** – Valores óptimos de temperatura para o processo de compostagem discutidos na literatura (adaptado de Baptista, 2009)

Referência	Temperaturas estudadas (°C)	Temperatura óptima (°C)
Wiley e Pearce (1955), citados por Nielsen e Berthelson (2002)	–	60
Gootas (1956)	–	60
Schulze (1960)	27 – 63	63
Schulze (1962)	35 – 70	55 – 65
Jeris e Regan (1973)	35 – 70	60
Suler e Finstein (1977)	48, 52, 56, 60, 64, 68, 72	56 – 60
Clark <i>et al.</i> (1977, 1978)	42, 45, 48, 51, 54, 57	54
Regan (1979)	35, 40, 44, 45, 50, 55, 63, 64, 65, 70	64
Richard (1997); Richard e Walker (1999, 2006)	35, 45, 55, 65	58.6
Hamoda <i>et al.</i> (1998)	20, 40, 60	40
Huang <i>et al.</i> (2000)	45, 50, 55, 60, 65	57.1
Eklind <i>et al.</i> (2007)	40, 55, 67	55

As elevadas temperaturas que se podem atingir durante o processo são cruciais para a higienização do composto, no entanto têm o efeito inibidor sobre os microrganismos que já se discutiu. É geralmente aceite que um bom compromisso entre a estabilização da MO e a higienização do composto se encontra na manutenção de temperaturas entre os 55 e 60 °C, durante algum tempo (Nakasaki *et al.*, 1985; Finstein *et al.*, 1987b; Golueke *et al.*, 1993; Haug, 1993).

Batista e Batista (2007) referem ainda que a evolução da temperatura durante o processo dependerá da composição do substrato, no que respeita à sua capacidade fermentativa e poder calórico. Está ainda dependente de outros factores ambientais como a temperatura ambiente (atmosférica), tipo e forma de meda de compostagem, humidade, dimensão e granulometria dos materiais e arejamento (Finstein *et al.*, 1987b; Golueke *et al.*, 1993; Haug, 1993; Batista e Batista, 2007).

#### *Teor de humidade*

A degradação de matéria orgânica durante o processo de compostagem é significativamente afectada pelo teor de humidade nos substratos. Hamelers (2001) explica que a maioria da actividade decompositora ocorre na superfície de contacto entre as partículas sólidas e a água presente nos interstícios, pelo que o teor de humidade se revela um factor limitante da compostagem. Golueke *et al.* (1993) e Haug (1980, 1993) explicam que um teor de humidade reduzido limita o transporte das substâncias solúveis, enquanto que um teor excessivo diminui o transporte de oxigénio por difusão, podendo conduzir ao estabelecimento de condições anaeróbias. Teores de humidade inferiores a 25 – 30% reduzem significativamente a actividade microbiológica, podendo mesmo cessar quando a

humidade baixa para teores na ordem dos 8 a 12% (Silveira, 1987 citando Gray *et al.*, 1971b, e Golueke 1977b; Golueke *et al.*, 1993).

Batista e Batista (2007) referem ainda a importância da humidade na conservação da temperatura no substrato em compostagem, onde um teor elevado permitirá uma dissipação acentuada do calor gerado.

O teor óptimo de humidade para o processo de compostagem deverá permitir um equilíbrio entre as necessidades de água para o processo de decomposição, a difusão de oxigénio e a manutenção da temperatura do meio. Em termos práticos este compromisso está sujeito à natureza dos materiais a compostar, a sua estrutura e capacidade de retenção de água na matriz, pelo que é difícil definir um valor óptimo de humidade inicial. Ainda assim, vários autores sugerem que este se deve situar entre os 40 e os 70% (Suler e Finstein, 1977; Finstein *et al.*, 1987b; Golueke *et al.*, 1993).

A humidade deve diminuir durante o processo, resultado da evolução da temperatura no meio, provocando a perda de água por evaporação. Assim, é necessário um controlo da humidade no processo, que pode ser realizado através da adição de água nas operações de revolvimento, quando for limitante, ou pelo arejamento (sistemas com arejamento forçado) quando estiver em excesso (Haug, 1993; Batista e Batista, 2007). No final do processo de compostagem é aconselhável que o teor de humidade seja relativamente baixo (25 – 30%) para facilitar o funcionamento dos equipamentos de afinação e por questões de qualidade do composto (Haug, 1993; Baptista, 2009).

#### *Disponibilidade de oxigénio (arejamento)*

A compostagem, sendo um processo aeróbio, tem na disponibilidade de oxigénio um factor de extrema importância. O fornecimento de oxigénio molecular e a manutenção de concentrações superiores a 5 – 10% nos interstícios dos substratos é necessária para sustentar um ambiente que favoreça o metabolismo aeróbio. Consequentemente, a taxa de degradação tende a aumentar com o teor de oxigénio na massa em compostagem (Suler e Finstein, 1977; Haug, 1980, 1993; Finstein *et al.*, 1987a, b; Golueke *et al.*, 1993; Michel e Reddy, 1998; Kutzner, 2000; Beck-Friis *et al.*, 2003; Richard *et al.*, 2006; Batista e Batista, 2007).

Devido ao efeito de interação com a temperatura, o arejamento forçado é utilizado, em alguns sistemas, para remover o excesso de calor, permitindo manter a temperatura do meio num valor óptimo. Esta intervenção é de extrema importância, já que a quantidade de ar necessária para remover calor é muito superior (entre cinco a nove vezes) à quantidade necessária para o fornecimento de oxigénio aos microrganismos. Os sistemas de compostagem onde se aplica a estratégia descrita, também denominada de Estratégia de *Rutgers*, apresentam um melhor desempenho relativamente à taxa de degradação de substratos, qualidade do composto produzido ou libertação de odores (Haug, 1980, 1993; Kehren, 1985 citado por Silveira, 1987; Finstein *et al.*, 1987a, b; Kutzner, 2000).

Haug (1980) destaca a ventilação natural como um mecanismo importante no arejamento dos substratos em compostagem. Esta caracteriza-se pelo movimento de uma massa de ar fria e densa (ar atmosférico) para o interior da pilha de compostagem, com o ar quente e húmido (do interior da pilha) a deslocar-se para o exterior. O fenómeno é intensificado quanto maior for a granulometria das partículas (maior volume de vazios), contudo, com o aumento da espessura das partículas dá-se o

decréscimo da difusão de oxigénio no interior das mesmas. Desta forma, é necessário um equilíbrio entre estes dois factores antagónicos, para o qual deverá contribuir o revolvimento do material que, como Haug (1980) nota, serve o intuito de aumentar o volume de vazios, face à tendência do material para se compactar devido ao peso.

#### *Nutrientes e relação Carbono:Azoto (C/N)*

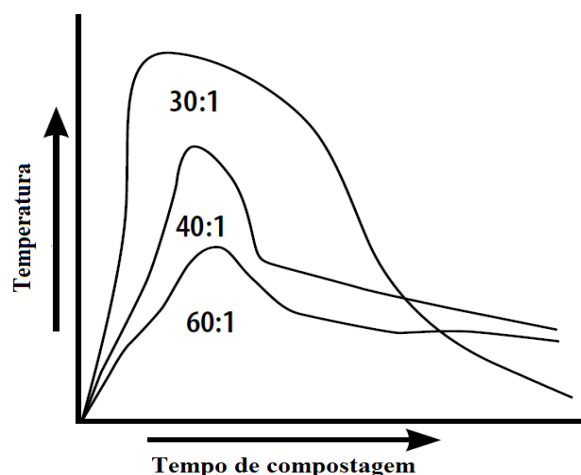
Os substratos orgânicos constituem a fonte essencial de nutrientes necessários à actividade dos microrganismos presentes no processo de compostagem. Tendencialmente, os micronutrientes estão disponíveis em quantidades suficientes para satisfazer as suas necessidades nutritivas, sendo o equilíbrio dos macronutrientes (carbono, azoto, fósforo, potássio e enxofre) o mais importante, uma vez que se podem gerar condições de carência. Particularmente, a relação entre os teores de carbono e azoto é um indicador de extrema importância, já que estes elementos são os mais influentes na actividade microbiológica (Golueke *et al.*, 1993; Haug, 1993; Tuomela *et al.*, 2000; Kutzner, 2000; Batista e Batista, 2007).

O carbono, para além de constituir uma fonte energética, é também utilizado na biosíntese, e geralmente está disponível em excesso (Morisaki *et al.*, 1989; Tuomela *et al.*, 2000; Kutzner, 2000). Segundo Batista e Batista (2007), durante a acção oxidativa dos microrganismos, são libertados cerca de 2/3 do carbono total sob a forma de CO<sub>2</sub>, e o restante 1/3 é incorporado nos constituintes celulares.

O azoto é assimilado pelos microrganismos na formação de novas células e é continuamente reciclado, uma vez que fica novamente disponível após a morte dos microrganismos. É um elemento que se encontra frequentemente em condições limitantes (Morisaki *et al.*, 1989; Haug, 1993; Tuomela *et al.*, 2000; Kutzner, 2000).

O equilíbrio destes dois nutrientes tem influência directa na taxa de degradação dos substratos e, por extensão, na duração global do processo (Golueke, 1981 citado por Silveira, 1987; Batista e Batista, 2007). Desta forma, vários autores tentaram perceber qual a razão C/N óptima para o processo de compostagem. Baptista (2009) citando Poincelot (1974) refere que os microrganismos consomem 30 partes de carbono para uma de azoto, implicando que o rácio óptimo teórico seria 30:1. De facto, é genericamente aceite que a gama óptima para a relação C/N se situa em 25 a 35:1. Para rácios muito superiores a esta gama o azoto torna-se limitante, diminuindo a actividade microbiológica e a taxa de degradação dos substratos. Por outro lado, com rácios inferiores a 15 o azoto está presente em excesso, acabando por libertar-se na forma de amónia criando condições de toxicidade para os microrganismos (Haug, 1980, 1993; Silveira, 1987; Rynk *et al.*, 1992; Golueke *et al.*, 1993; Batista e Batista, 2007; Baptista, 2009).

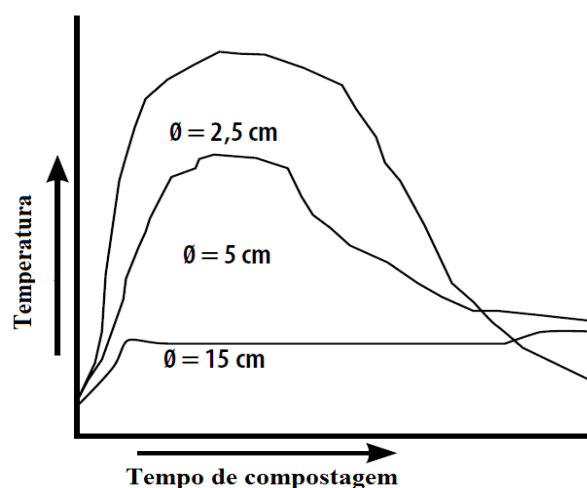
A figura 2.5 apresenta a influência de diferentes rácios C/N no processo de compostagem, nomeadamente na evolução da temperatura e duração do processo.



**Figura 2.5** – Influência da relação C/N no processo de compostagem (adaptado de Batista e Batista, 2007)

### *Granulometria e porosidade*

A granulometria dos substratos a compostar é um parâmetro que influencia a sua velocidade de degradação, relacionando-se com o rácio *superfície /volume de partículas* e o volume de vazios ou porosidade dos substratos. Em termos genéricos, o ataque microbiológico é tanto mais rápido quanto mais elevada for a razão entre a superfície disponível e o volume das partículas. Deste ponto de vista uma dimensão reduzida das partículas permite uma degradação mais intensa dos compostos (figura 2.6). No entanto, a granulometria das partículas influencia de forma directamente proporcional o volume de vazios, pelo que é necessário manter um equilíbrio entre a dimensão das partículas que permita uma superfície específica elevada e a capacidade de circulação de ar e difusão de oxigénio (Haug, 1980, 1993; Golueke *et al.*, 1993; Hamelers, 2001; Batista e Batista, 2007).



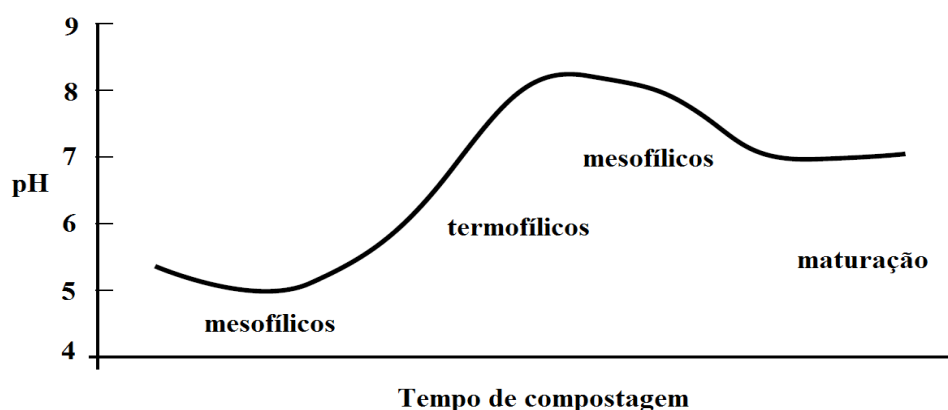
**Figura 2.6** – Influência da granulometria das partículas no processo de compostagem (adaptado de Batista e Batista, 2007)

A gama óptima para a porosidade do substrato deve situar-se entre 35 e 50%, uma vez que para valores inferiores a 30% se podem estabelecer condições anaeróbias, e valores superiores a 50% não permitem a manutenção de temperaturas elevadas (as perdas de energia tendem a superar a produção de calor). O destroçamento dos substratos ou a adição de material estruturante na fase de pré-compostagem, são formas de actuar no processo, no sentido de melhorar a porosidade do material.

Durante o processo, o revolvimento é aplicado para evitar a compactação do material e manter um nível adequado de porosidade (Rynk *et al.*, 1992; Golueke *et al.*, 1993; Haug, 1993; Batista e Batista, 2007; Bernal *et al.*, 2009).

#### *Concentração de iões hidrogénio (pH)*

O pH é um parâmetro que varia ao longo do processo de compostagem em resposta à degradação da MO, estando por isso intimamente ligado à sucessão das populações microbiológicas (figura 2.7). As gamas óptimas em que a compostagem se processa situam-se entre 5.5 e 8, contudo, dada a capacidade tampão do processo, é possível compostar substratos com intervalos de pH mais amplos (Beck-Friis *et al.*, 2003; Batista e Batista, 2007).



**Figura 2.7** – Evolução do pH durante o processo de compostagem (adaptado de Batista e Batista, 2007)

Na fase inicial, com a decomposição dos substratos mais facilmente biodegradáveis, observa-se uma diminuição do pH devido aos subprodutos resultantes (ácidos orgânicos). Também a imobilização do azoto amoniacal contribui para o aumento da concentração de iões hidrogénio nesta fase. Posteriormente os ácidos orgânicos são decompostos pelas populações termofílicas, e ocorre também a mineralização do azoto orgânico, registando-se um aumento dos valores de pH para gamas alcalinas. Finalmente o pH sofre um ligeiro decréscimo, durante a fase de maturação do composto, devido ao processo de nitrificação (Atchley e Clark, 1979; Golueke *et al.*, 1993; Sánchez-Monedero *et al.*, 2001; Beck-Friis *et al.*, 2003; Batista e Batista, 2007).

Batista e Batista (2007) salientam que os fungos apresentam uma vantagem competitiva face às bactérias, uma vez que toleram valores de pH ácido, ao passo que aquelas necessitam de gamas de pH neutro para o seu desenvolvimento. Nakasaki *et al.* (1993) observaram que as taxas de crescimento e actividade metabólica no processo de compostagem foram mais elevadas para valores de pH entre 7 e 8, com a decomposição de glucose a verificar-se mais intensa no intervalo de 6 a 9. Corroborando estas evidências, Sundberg *et al.* (2004) observaram também a inibição da actividade dos microrganismos termofílicos para valores de pH baixos, procurando associar este facto às longas fases de latência observadas durante a compostagem de resíduos alimentares (ricos em ácidos orgânicos).

#### **2.1.4. Estabilidade e maturidade dos compostos**

Estabilidade e maturidade são dois conceitos intimamente relacionados com a qualidade do composto, e a sua relevância deriva da utilização deste na actividade agrícola. Compostos não estabilizados ou

imaturos podem causar, entre outros, problemas de odores e fitotoxicidade, durante o seu armazenamento e aplicação aos solos, respectivamente (CCQC, 2001; Batista e Batista, 2007).

Apesar de por vezes serem considerados conceitos sinónimos, há efectivamente uma diferença entre ambos. Adani *et al.* (1997) referem que a estabilização da matéria orgânica ocorre durante a fase de compostagem activa, sendo função da actividade microbiológica, pelo que a estabilidade se refere ao grau de decomposição da matéria orgânica facilmente biodegradável (Epstein, 1997). A sua determinação pode efectuar-se através da medição da actividade biológica (Iannotti *et al.*, 1993) e revela-se um parâmetro importante no sentido em que permite prever os impactos na disponibilidade de azoto e oxigénio da aplicação do composto aos solos (CCQC, 2001).

A maturidade do composto está relacionada com os processos de degradação e humificação durante a fase de maturação. O grau de decomposição dos materiais dificilmente biodegradáveis (e.g. celulose, lenhina) a compostos húmicos, bem como a presença de ácidos orgânicos fitotóxicos são os aspectos centrais do grau de maturação de um composto (Adani *et al.*, 1997; Epstein, 1997; Batista e Batista, 2007). A determinação do grau de maturação pode ser realizada através da quantificação de substâncias húmicas (Adani *et al.*, 1997) ou de testes de fitotoxicidade como a inibição da germinação e crescimento de biomassa vegetal (Iannotti *et al.*, 1993; CCQC, 2001). Contudo, avaliar a maturidade do composto através da fitotoxicidade não será totalmente esclarecedor, uma vez que a presença de sais solúveis ou elevadas concentrações de metais pesados terão, igualmente, efeitos de toxicidade nas plantas (Wu *et al.*, 2000; Batista e Batista, 2007).

Não sendo possível avaliar a estabilidade ou a maturidade de um composto com base num único parâmetro (Wu *et al.*, 2000), existe uma multiplicidade de metodologias e parâmetros propostos na literatura para esta avaliação. Adani *et al.* (1997) propõem o índice de evolução da matéria orgânica (OMEI – *Organic Matter Evolution Index*) procurando caracterizar a evolução dos diferentes estágios de decomposição da MO ao longo do processo de compostagem, desde a estabilização à humificação. Batista e Batista (2007) observam que num composto estável e maturado, quando rehidratado, não se deverá observar actividade biológica significativa, capaz de produzir um aumento de temperatura, nem actividade fermentativa (anaeróbia) com libertação de odores ofensivos.

No quadro 2.3 encontra-se uma resenha dos diversos métodos propostos para avaliar a maturidade e estabilidade dos compostos.

**Quadro 2.3** – Metodologias e parâmetros discutidos na literatura para avaliação da estabilidade e maturidade dos compostos (fonte: de Chen *et al.*, 1990; He *et al.*, 1992)

Método	Parâmetro/Designação
Químicos	Relação C/N; Iões solúveis em água (e.g. $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ ); MO solúvel em água; Capacidade de troca catiónica; Composição da fibra bruta; pH; Substâncias degradáveis.
Físicos	Temperatura; Cor; Odor; Granulometria; Teores de ar e água.
Ensaio microbiológicos	Microrganismos indicadores; Taxa de respiração; Actividade e biomassa dos microrganismos; Supressão de agentes fitopatogénicos.



Método	Parâmetro/Designação
Ensaio biológico	Germinação de agrião em extracto aquoso (teste de fitotoxicidade); Crescimento de azevém em substratos com composto; Desenvolvimento de plântulas em extractos aquosos e no composto.
Espectroscopia	Em fase sólida; Infravermelhos.
Grau de humificação	Substâncias húmicas totais; Teores e relações de ácidos húmicos, fúlvicos e de fracções não húmicas; Teor de grupos funcionais.

Um método aplicado com frequência para avaliação da estabilidade dos compostos é o auto-aquecimento, onde a produção de calor é directamente relacionada com a actividade microbiana (Jourdan, 1988 citado por FCQAO, 2003). O teste consiste na colocação do composto em recipientes térmicos (*Dewar flask*), e posterior registo da variação da temperatura num período máximo de 10 dias. O material deverá sofrer uma correcção prévia da humidade através do “teste do punho”, já que os substratos têm diferentes capacidades de retenção de água (FCQAO, 2003). Iannotti *et al.* (1993) esclarecem que a densidade e teor de humidade do composto têm uma influência decisiva nos resultados. No quadro 2.4 são apresentadas as categorias para avaliação do grau de estabilidade do composto em função da temperatura máxima registada no ensaio.

**Quadro 2.4** – Grau de estabilidade do composto em função da temperatura máxima no ensaio de auto-aquecimento (adaptado de FCQAO, 2003)

Grau de estabilidade	T <sub>máx</sub> (°C)	Designação do produto
I	> 60	Material inicial
II	50.1 – 60.0	Composto fesco
III	40.1 – 50.0	Composto fresco
IV	30.1 – 40.0	Composto maturado
V	= 30	Composto maturado

Brinton *et al.* (2001), citando Jourdan (1988) e Becker e Kötter (1995), refere que é útil a comparação dos resultados do teste de auto-aquecimento com os de um ensaio de respirometria, nomeadamente a produção de CO<sub>2</sub> (em meio sólido – condições de compostagem), uma vez que o calor produzido será resultado da actividade microbiana. Neste sentido os resultados obtidos deverão ser similares, permitindo estabelecer uma escala de comparação relativa (quadro 2.5).

**Quadro 2.5** – Relação dos ensaios de auto-aquecimento e respirometria (adaptado de Brinton *et al.*, 2001)

Grau de estabilidade ( <i>Dewar</i> )	mg CO <sub>2</sub> -C/gC.dia	Taxa de respiração
–	> 25	Alta
–	15 – 25	Média-alta
I – II	8 – 15	Média
III – IV	2 – 8	Moderadamente baixa
V	0 – 2	Muito baixa

Os testes de germinação e crescimento de biomassa vegetal têm sido aplicados para determinar o grau de maturidade dos compostos, através dos potenciais efeitos de fitotoxicidade em plantas indicadoras. Em termos gerais estes ensaios consistem em comparar com um controlo, o número de sementes

germinadas ou a biomassa desenvolvida na presença de uma amostra de composto (Zucconi *et al.*, 1981; Iannotti *et al.*, 1993; Sánchez-Monedero *et al.*, 2002).

Zucconi *et al.* (1981) propõem um teste para avaliação do índice de germinação da espécie *Lepidium sativum* L. (agrião), no qual são aplicadas diferentes concentrações de extracto aquoso a partir das amostras de composto. O composto é considerado não fitotóxico, portanto maturado, se o índice de germinação for superior a 60% para a diluição a 30% de extracto do composto (Zucconi e Bertoldi, 1987).

A avaliação do índice de crescimento de biomassa processa-se num ensaio em vasos, com a aplicação das amostras de composto (sólidas) em diferentes proporções. O desenvolvimento da espécie indicadora (*Lepidium sativum* L. ou *Hordeum vulgare* L. – cevada) é acompanhado durante cerca de 21 dias. Após este período a biomassa produzida é pesada e comparada directamente com o controlo. Um composto não será fitotóxico se o seu índice de crescimento for superior a 100%. Este ensaio não é obrigatório para índices de germinação superiores a 70% (Fuentes *et al.*, 2005; Batista e Batista, 2007).

Existem muitas versões dos testes descritos, variando essencialmente a espécie indicadora por ser mais ou menos sensível na resposta aos factores responsáveis pela fitotoxicidade, o procedimento de mistura do composto (extracção em meio aquoso ou amostra sólida) ou o substrato usado no controlo (turfa, turfa e areia, substrato inorgânico – perlite, solo natural, entre outros) (Zucconi *et al.*, 1981; Iannotti *et al.*, 1993; Sánchez-Monedero *et al.*, 2002; Fuentes *et al.*, 2005; Batista e Batista, 2007).

Recentemente surgiu a norma europeia EN 16086-1:2011, que estabelece um método para avaliar a resposta das plantas à aplicação de correctivos orgânicos. Este teste engloba um ensaio de germinação e de crescimento simultâneamente, permitindo escolher o método de adição de composto (extracto aquoso ou amostra sólida original). A espécie indicadora adoptada é a couve chinesa (*Brassica napa* ssp. *pekinensis*), podendo também ser utilizada a cevada.

O procedimento exige que seja sempre testado um rácio de mistura correspondente à situação de maior concentração de composto, sugerindo um segundo rácio de carácter facultativo (e.g. no caso de compostos derivados de RSU é obrigatório testar-se para um rácio de 50:50 de composto e substrato de cultura – turfa, sendo facultativo o rácio de 25:75). As misturas são colocadas em vasos, em triplicados, e o teste decorre até que se verifique o desenvolvimento de algumas características específicas da planta nos vasos de controlo. Ao quinto dia de ensaio é registado o número de sementes germinadas e no final é recuperada a biomassa desenvolvida, pesada e comparada com o controlo, para expressar o índice de germinação e de crescimento, respectivamente.

No quadro 2.6 são apresentados os critérios, disponíveis na literatura consultada, para avaliação dos efeitos de fitotoxicidade dos compostos, relativamente aos testes de germinação e crescimento.

**Quadro 2.6** – Critérios de avaliação dos efeitos de fitotoxicidade dos compostos discutidos na literatura

Fonte	Avaliação	Descrição
CCQC (2001)	Índice de Germinação (G) > 90%	Composto bem maturado
	80% < G < 90%	Composto maturado

Fonte	Avaliação	Descrição
	G < 80%	Composto não maturado
	Índice de Crescimento (C) > 90 % (para os rácios de 50/50 e 25/75)	Composto de óptima qualidade, adequado como substrato de suporte de culturas
Gonçalves e Baptista (2001)	C > 90 % (25/75) e C < 90% (50/50)	Composto com qualidade suficiente para ser aplicado somente como correctivo orgânico dos solos
	C < 90% (25/75 e 50/50)	Composto não apresenta qualidade para aplicação como correctivo orgânico
EN 13432:2000	G > 90 %; C > 90%	Composto não tem efeitos fitotóxicos

### 2.1.5. Qualidade dos compostos

A qualidade de um composto é uma característica muito lata, no sentido em que engloba uma grande variedade de parâmetros para a sua certificação. Para além de ver incluídos os parâmetros associados à estabilidade e maturidade, a qualidade dos compostos pode avaliar-se através do pH, teor em metais pesados, nível de higienização (presença de patogénicos) ou presença de materiais inertes (Queda, 1999).

A necessidade de atestar a qualidade dos compostos prende-se com a sua aplicação enquanto produto agrícola, pelo que os parâmetros mais relevantes estão relacionados com o grau de estabilidade e maturação, a concentração de nutrientes ou a presença de substâncias tóxicas prejudiciais à germinação e desenvolvimento de plantas (Zucconi *et al.*, 1981; Wu *et al.*, 2000; Fuentes *et al.*, 2005; Batista e Batista, 2007).

A Proposta de Norma para Especificações Técnicas sobre Qualidade e Utilizações do Composto – PNETQUC (CANORMAS, 2008), embora não tenha sido aprovada até à data, é o documento orientador, a nível nacional, que estipula os parâmetros a avaliar para a certificação da qualidade dos compostos. Estabelece também um sistema de classificação, a partir do qual se atribui uma utilização apropriada do composto. No quadro 2.7 são apresentados os parâmetros de qualidade relativamente aos teores de metais pesados e organismos patogénicos.

**Quadro 2.7** – Parâmetros de avaliação de qualidade do composto (adaptado de CANORMAS, 2008)

Parâmetro	Composto			
	Classe I	Classe II	Classe IIA	Classe III
Cd (mg/kg ps)	0.7	1.5	3	5
Pb (mg/kg ps)	100	150	300	500
Cu (mg/kg ps)	100	200	400	600
Cr (mg/kg ps)	100	150	300	400
Hg (mg/kg ps)	0.7	1.5	3	5
Ni (mg/kg ps)	50	100	200	200
Zn (mg/kg ps)	200	500	1000	1500
<i>Salmonella spp.</i> (pt.q.)	Ausente em 25 g			
<i>Escherichia coli</i> (NMP/g pt.q.)	<1000			

As classes atribuídas mediante o comportamento do composto em estudo face aos parâmetros testados definem as aplicações possíveis para os mesmos. Enquanto as classes I e II correspondem a um composto com qualidade para ser aplicado de forma geral à agricultura, a classe IIA permite aplicações a culturas arbóreas e arbustivas, e a espécies silvícolas. A classe III indica que o composto não pode ser aplicado a qualquer tipo de cultura, sendo geralmente utilizado como terra de cobertura em aterros sanitários (CANORMAS, 2008).

Outros parâmetros também avaliados no documento de referência incluem o pH (que se deve situar entre 5.5 e 8.5) a humidade (inferior a 40%), a granulometria (99% do material deverá passar um crivo de malha 25 mm) ou o teor de matéria orgânica total (superior a 30%) (CANORMAS, 2008).

## **2.2. Esquemas de certificação de compostabilidade de materiais**

### **2.2.1. Breve resenha histórica**

O interesse no desenvolvimento de materiais biodegradáveis surgiu na indústria de materiais poliméricos e plásticos, em resposta aos problemas da produção e deposição dos resíduos derivados. Estes materiais têm um largo espectro de aplicações, sendo utilizados na produção da grande maioria das embalagens. O problema das embalagens prende-se com o seu curto tempo de vida útil, originando grandes volumes de resíduos em pouco tempo. Uma vez que o destino final das embalagens em fim de vida era, tendencialmente, o aterro sanitário, a utilização continuada desta estratégia contribuiu para redução drástica de espaço para a sua deposição adequada (Selke, 1994; Shah *et al.*, 2008).

A deposição não controlada destes resíduos representa também um perigo para o ambiente, podendo originar poluição generalizada dos recursos naturais. Um problema digno de destaque está associado à libertação de dioxinas e furanos durante a incineração do cloreto de polivinil (PVC) (Selke, 1994; Jayasekara *et al.*, 2005).

O agravamento destes problemas levou o sector industrial dos plásticos a considerar alternativas para a gestão dos seus resíduos, nomeadamente a incineração ou a valorização orgânica (compostagem). Desde a década de 1980 que se verificam tentativas de desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, capazes de serem encaminhados e tratados com sucesso num processo de compostagem. As primeiras gerações destes materiais não apresentavam características satisfatórias e a compostagem foi sendo relegada para segundo plano. Na década seguinte, após alguns reveses, as inovações tecnológicas desta indústria permitiram o ressurgimento da compostagem como uma estratégia viável na gestão dos seus resíduos (Augusta *et al.*, 1992 citados por Shah *et al.*, 2008; Selke, 1994; Witt *et al.*, 1997; Avella *et al.*, 2001; Chiellini *et al.*, 2006; Lucas *et al.*, 2008; Shah *et al.*, 2008).

Pagga (1999) e Avella *et al.* (2001) referem que o desenvolvimento de normas para a certificação da compostabilidade dos novos materiais plásticos e embalagens era essencial para o seu estabelecimento no mercado. Assim, a definição dos requisitos legais e exigências necessárias para a certificação dos novos materiais foi sendo discutida durante a década de 1990.

### **2.2.2. Enquadramento legal**

Relativamente aos esquemas de certificação de compostabilidade de materiais há que destacar a Directiva Europeia CE/94/62. Esta Directiva visa a harmonização das disposições legais sobre a gestão

das embalagens e resíduos de embalagens, no sentido de prevenir e minimizar o seu impacto no ambiente. Neste sentido, define medidas direccionadas para a prevenção da produção de resíduos de embalagens, apontando a reutilização e a valorização material (reciclagem), energética e orgânica como estratégias fundamentais para a prossecução dos objectivos.

Destacando a valorização orgânica, nomeadamente o tratamento aeróbio (compostagem), o documento refere dois requisitos que se devem observar (Directiva CE/94/62):

*“c) Embalagens valorizáveis sob a forma de composto – Os resíduos de embalagens tratados para efeitos de compostagem devem ser recolhidos separadamente e devem ser biodegradáveis, de forma a não entravar o processo ou actividade de compostagem em que são introduzidos.”*

*“d) Embalagens biodegradáveis – Os resíduos de embalagens biodegradáveis deverão ter características que permitam uma decomposição física, química, térmica ou biológica de que resulte que a maioria do composto final acabe por se decompor em dióxido de carbono, biomassa e água.”*

Em suma, a valorização orgânica dos resíduos de embalagens sob o processo de compostagem implica requisitos tanto ao nível do sistema de recolha, como ao nível da qualidade intrínseca do material, isto é, a sua biodegradabilidade.

A Lei Federal 16 CFR 260.7b da Comissão Federal para o Comércio (*Federal Trade Commission - FTC*) dos Estados Unidos da América (EUA) é o documento que apresenta, entre outros aspectos, os critérios para a reclamação de qualidade e características ambientalmente favoráveis dos materiais (e.g. rótulos ecológicos). Os requisitos exigidos são semelhantes ao seu homólogo europeu (FL 16 CFR 260.7b; Selke, 1994).

### **2.2.3. Discussão comparativa de normas técnicas para a certificação da compostabilidade de plásticos e materiais poliméricos**

A certificação da compostabilidade dos materiais foi alvo de um processo de normalização, do qual resultou a pioneira norma alemã DIN V 54900, em 1997, posteriormente revogada em pela norma europeia EN 13432:2000. Nos EUA a norma ASTM D 6400 serve o mesmo intuito. Estes documentos foram discutidos, e os seus procedimentos postos em prática, por diversos autores (Pagga, 1997, 1998, 1999; De Wilde e Boelens, 1998; Sawada, 1998; Schroeter, 1998).

Analisando as normas referidas conclui-se que, de forma geral, e apesar das especificidades e pormenores de cada uma, o esquema de certificação estrutura-se em quatro tópicos que se descrevem a seguir:

#### *Caracterização do material de estudo*

Como requisito inicial é exigido que se obtenha informação que permita caracterizar o material de estudo quanto à sua constituição físico-química, e que os parâmetros avaliados não ultrapassem os padrões de qualidade estabelecidos nas normas. Acresce que qualquer parâmetro que se encontre

acima do valor definido na norma inviabiliza, automática e definitivamente, a atribuição do rótulo de compostabilidade (Pagga, 1998; Sawada, 1998; Avella *et al.*, 2001; Weber, s.d.).

Os quadros 2.8 e 2.9 resumem, respectivamente, os parâmetros a avaliar e os valores-limite admitidos para substâncias perigosas orgânicas e inorgânicas, para as normas em discussão.

**Quadro 2.8** – Elementos gerais de caracterização do material de estudo (adaptado de Weber, s.d.)

Descritor	DIN V 54900-1	EN 13432:2000	ASTM D 6400
Especificações	Cláusulas 5, 6 e 7	Sub-cláusula 4.2.2 e Anexo A. 1	Sub-cláusula 6.4.1 40 CFR 503.13
Requisito mínimo	Constituintes Orgânicos $\geq 50\%$	Teor de Sólidos Voláteis (%SV) $\geq 50\%$	–
Caracterização geral	Carbono Orgânico Total (COT), Carbono Total (CT), %SV, Teor de Cinzas (%SNV), AE	COT, Sólidos Totais (ST), %SV,	–
Nutrientes	N, P, K, Mg, Ca	–	–
Substâncias perigosas inorgânicas	Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Hg, Cr	Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Hg, Cr, Mo, Se, As, F	Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Hg, Se, As
Substâncias perigosas orgânicas	PCB, PCDD/F	–	–

**Quadro 2.9** – Valores-limite para as substâncias perigosas presentes no material de estudo (adaptado de Weber, s.d.)

Parâmetro	DIN V 54900-1	EN 13432:2000	ASTM D 6400
Valores-limite (mg/kg ps)			
Zn	100	150	1400
Cu	23	50	750
Ni	15	25	210
Cd	0,3	0,5	17
Pb	30	50	150
Hg	0,3	0,5	8,5
Cr	30	50	–
Mo	–	1	–
Se	–	0,75	50
As	–	5	20,5
F	–	100	–
PCB	Não especificado	–	–
PCDD/F	Não especificado	–	–

As normas de génese europeia (DIN V 54900-1 e EN 13432:2000) exigem uma caracterização mais completa do material de teste, reportando-se aos constituintes orgânicos das embalagens, nutrientes e substâncias perigosas orgânicas (DIN V 54900-1). A norma norte-americana (ASTM D 6400) apenas requer uma caracterização dos teores de metais pesados. Weber (s.d.) refere que o estabelecimento dos limites para os teores de metais pesados são baseados na regulamentação alemã para os bio-resíduos (DIN V 54900-1 e EN 13432:2000) ou na legislação norte-americana (ASTM D 6400), incrementados numa determinada percentagem (e.g. 50% no caso da ASTM D 6400).

#### *Determinação da biodegradabilidade do material de estudo*

Condição necessária para a certificação da compostabilidade do material de estudo é a comprovação da sua biodegradabilidade. Esta característica diz respeito à susceptibilidade do material à decomposição microbiana, que é o principal factor do processo de compostagem (Pagga, 1999; Batista e Batista, 2007). O conceito de biodegradabilidade deve então ser entendido em duas vertentes: biodegradabilidade inerente e biodegradabilidade última.

A biodegradabilidade inerente é o potencial do material para ser biodegradado (estabelecido em condições laboratoriais). Em última análise, a biodegradabilidade inerente é uma característica bioquímica do material e que, em conjunto com outras características físico-químicas, o permite caracterizar (Santos Oliveira, 1983; Pagga, 1998). Biodegradabilidade última define-se como a decomposição de um composto orgânico por acção de microrganismos (na presença de oxigénio) a dióxido de carbono, água e sais minerais (mineralização) e formação de nova biomassa (síntese); ou (na ausência de oxigénio) a dióxido de carbono, metano, sais minerais e nova biomassa (Pagga, 1998).

No caso dos materiais poliméricos (embalagens e plásticos) é importante demonstrar a biodegradabilidade inerente, mediante um procedimento laboratorial em condições controladas, onde se atinja a biodegradabilidade última. Por contraste, a biodegradabilidade imediata é um critério mais prático, tipicamente aplicado a materiais homogéneos, em que se assume que uma substância será totalmente degradada em ambiente natural, se se verificar um determinado nível de biodegradação num período de tempo definido (geralmente curto, na ordem dos 10 dias) (Pagga, 1999).

Os processos de degradação ocorrem no meio natural onde se estabeleçam condições para a actividade microbiológica. Observando-se, frequentemente, que substâncias que apresentam fraca biodegradabilidade em laboratório, se degradam totalmente, em períodos de tempo razoavelmente curtos, nestes ambientes. Desta forma, não se pode definir biodegradabilidade sem se estabelecer uma escala temporal, e sem se caracterizar um ambiente específico de teste. Isto porque todos os materiais de base orgânica (mesmo hidrocarbonetos e materiais poliméricos à base de petróleo), eventualmente, se degradam totalmente no meio natural: o período disponível para o processo de biodegradação é, virtualmente, ilimitado (Santos Oliveira, 1983; Pagga, 1999; Krzan *et al.*, 2006; CORC, 2011).

Por outro lado, na definição dos limites para a verificação da biodegradabilidade, Pagga (1999) refere que se deve ter em conta o facto de, em algumas variáveis, as condições laboratoriais serem menos favoráveis que as condições em ambiente real. Apesar de as taxas de degradação da matéria orgânica em laboratório serem superiores às verificadas em sistemas de compostagem à escala real (Beck-Friis *et al.*, 2003; Briski *et al.*, 2007; Baptista *et al.*, 2012), nos testes normalizados o rácio *inóculo:material de estudo* é muito inferior ao que se encontra nos processos industriais ou na natureza. Também o

tempo disponível para os microrganismos degradarem o material está limitado ao período de teste (Pagga, 1997; Pagga, 1999).

Na literatura existe uma grande panóplia de metodologias para avaliação da biodegradabilidade, umas mais complexas, fornecendo informação mais fiável e completa, mas de difícil aplicação. Outras mais simples, de aplicação prática, correndo o risco de fornecer resultados pouco fiáveis ou inconclusivos. Estas metodologias variam no ambiente de teste (natureza do meio de teste), nas condições de teste (temperatura, pH, concentração e relação de substratos) ou nos parâmetros/indicadores medidos (CBO, CQO, CO<sub>2</sub>) (Santos Oliveira, 1983; Haug, 1993; Pagga, 1997; Sawada, 1998; Tchobanoglous *et al.*, 2003).

De Wilde e Boelens (1998) e Pagga (1999) observam, a respeito dos ensaios de biodegradabilidade, que a normalização das condições de teste é patente em pormenores como o tipo e dimensão dos reactores, período de teste, temperatura e condições nutritivas do meio, arejamento e revolvimento, sendo impossível normalizar o inóculo, podendo apenas especificar-se a sua natureza. Uma vez que as características do material como a sua estrutura molecular, solubilidade ou biodisponibilidade influenciam a sua capacidade de biodegradação, o método aplicado para a avaliação da sua biodegradabilidade não deve criar condições que influenciem negativamente este aspecto. Este facto afecta também a escolha do parâmetro sob o qual se pode determinar a biodegradabilidade (Santos Oliveira, 1983; Pagga, 1999).

Na definição das normas para a certificação da biodegradabilidade, as metodologias sugeridas são apenas três, reportando-se a diferentes tipos de meio de teste e ao parâmetro avaliado. O quadro 2.10 apresenta os métodos para a determinação da biodegradabilidade previstos nas normas em discussão.

**Quadro 2.10** – Metodologias e requisitos para determinação da biodegradabilidade do material de estudo  
(adaptado de Weber, s.d.)

Descritor	DIN V 54900-2	EN 13432:2000	ASTM D 6400
Metodologia de Teste	Método 1: Determinação da CBO em respirómetro fechado	ISO 14851:2004	–
	Método 2: Determinação do CO <sub>2</sub> produzido em meio aquoso	ISO 14852:1999	–
	Método 3: Determinação do CO <sub>2</sub> produzido em meio sólido (composto)	ISO 14855-1:2005	ASTM D 6002 ASTM D 5338
Material de estudo	[Constituintes presentes] > 1% (Matéria não-biodegradável ou de biodegradabilidade indeterminada ≤ 3%)	[Constituintes presentes] > 1% (Matéria não-biodegradável ou de biodegradabilidade indeterminada ≤ 5%)	[Constituintes presentes] > 1%
Duração máxima	6 meses	6 meses	6 meses (até 1 ano se o material for <i>radiolabeled</i> * <sup>1</sup> )
Nível requerido de degradação	60% (homopolímeros) ou 90% (copolímeros) do valor	90% do valor máximo teórico ou	60% (homopolímeros) ou 90% (copolímeros)

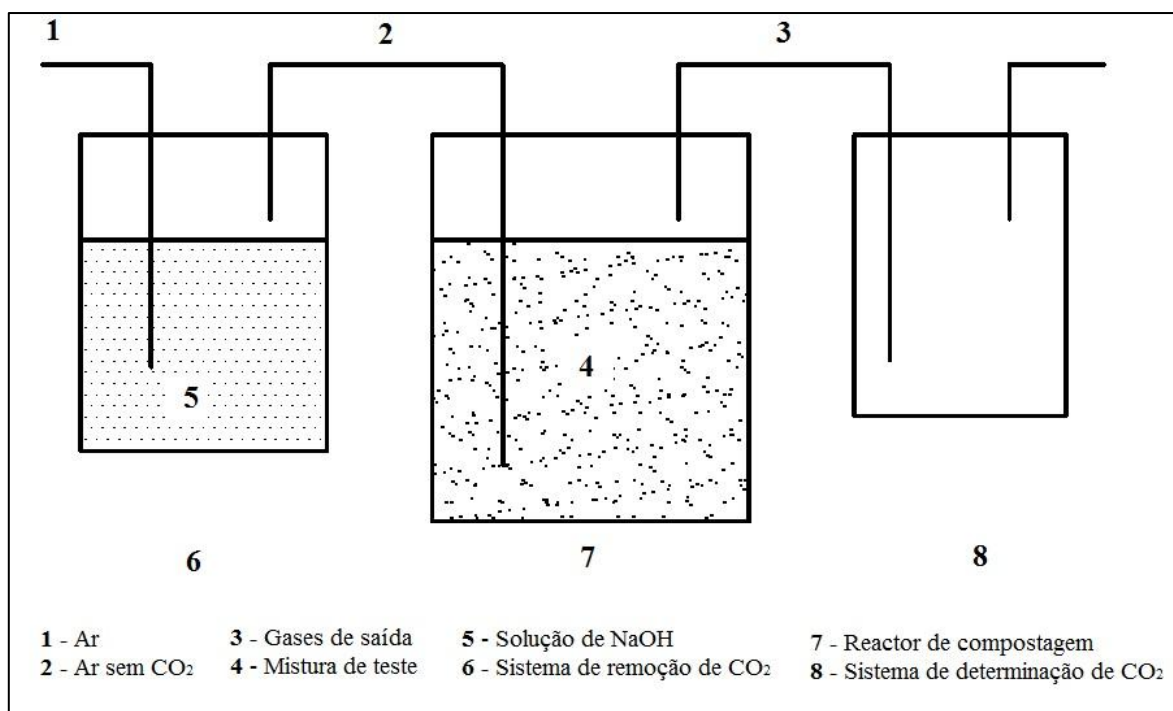


Descritor	DIN V 54900-2	EN 13432:2000	ASTM D 6400
	máximo teórico	90% do valor de um material de referência adequado	do valor de um material de referência adequado

\*1 materiais que contém uma assinatura radioactiva a nível molecular (e.g. produtos farmacêuticos) (ASTM D 6400)

A metodologia comum em todos os documentos técnicos para determinação da biodegradabilidade inerente é a que define o teste de medição do CO<sub>2</sub> produzido em condições de compostagem (DIN V 54900-2 – Método 3; ISO 14855-1:2005; ASTM D 6002; ASTM D 5338). Este método tem por base a simulação de um processo de compostagem intensivo, ao longo do qual se faz a medição, contínua (aparelho de infra-vermelhos) ou descontínua (absorção em solução alcalina), do dióxido de carbono produzido aquando da degradação da matéria orgânica por partes dos microrganismos. Na figura 2.8 encontra-se um esquema básico do procedimento.

O teste deverá decorrer em reactores estáticos, misturando um inóculo apropriado (composto estável, de preferência proveniente de uma estação de compostagem de RSU) com o material de estudo e com o material de referência, devendo sempre realizar-se cada mistura em triplicado. O período máximo de teste definido na norma é de 6 meses e o mínimo de 45 dias. O nível de biodegradabilidade, em percentagem, é obtido com base no rácio entre a produção efectiva e a produção máxima teórica (ThCO<sub>2</sub>) de dióxido de carbono, dos materiais em estudo. O CO<sub>2</sub> produzido nos reactores com inóculo apenas deverá ser descontado directamente na produção dos restantes, constituindo o controlo do teste. Os reactores com inóculo e material de referência são uma forma de controlo, permitindo estabelecer o padrão para o comportamento do inóculo e o despiste de substâncias tóxicas presentes no material de estudo (DeWilde e Boelens, 1998; Pagga, 1999; EN 13432:2000; ISO 14855-1:2005).



**Figura 2.8** – Esquema do ensaio de biodegradabilidade à escala laboratorial (adaptado de ISO 14855-1:2005)

Os limites para a observação da biodegradabilidade última do material devem ser suficientemente elevados para que não seja possível a produção de resultados falso-positivos, procurando também um equilíbrio para que não se criem resultados falso-negativos. Neste sentido as normas DIN V 54900-2 e ASTM D 6400 estabelecem um limite mínimo de 60% de biodegradabilidade para homopolímeros e 90% para copolímeros. Os primeiros caracterizam-se por cadeias poliméricas constituídas pelo mesmo monómero, desta forma, o nível de biodegradação exigido é menor, pois assume-se que o material se degradará por completo no meio natural. Relativamente aos copolímeros o nível de biodegradação exigido é mais conservador, uma vez que a constituição destes materiais é heterogénea. A norma EN 13432:2000 exige a verificação de um nível de biodegradação de 90% no total, permitindo expressar o resultado em relação ao material de referência (90%), quando se estabelecer uma fase *plateau* para ambos os materiais (Pagga, 1997, 1999; De Wilde e Boelens, 1998).

Diversos autores (Pagga *et al.*, 1995; DeWilde e Boelens, 1998; Mohee e Unmar, 2007; Way *et al.*, 2010) aplicaram a metodologia referida, observando valores na ordem de grandeza dos limites exigidos, pelo que se conclui que são adequados. Bertazzo *et al.* (2012) aplicaram com sucesso uma metodologia semelhante à definida pela ISO 14852:1999 com algumas adaptações (e.g. material de referência) para testar a biodegradabilidade do colagénio puro em diferentes concentrações. Naviglio *et al.* (2012) testaram a biodegradabilidade do couro com diferentes processos de curtimenta/acabamento em condições de compostagem controladas, num teste baseado na norma EN 13432:2000. Estes investigadores obtiveram níveis de biodegradação de 43.0%, 67.5%, > 100% e 100.0% para o couro curtido ao crómio, couro curtido por taninos vegetais, pele sem curtimenta e celulose, respectivamente, num período de 130 dias de ensaio.

#### *Determinação da desintegração do material de estudo*

Outro requisito necessário para se considerar um material como compostável é a comprovação da sua capacidade de desintegração num processo de tratamento biológico de resíduos (Pagga, 1997, 1998, 1999; DeWilde e Boelens, 1998; Sawada, 1998; Avella *et al.*, 2001). No quadro 2.11 encontram-se as metodologias e requisitos para a comprovação deste parâmetro.

**Quadro 2.11** – Metodologias e requisitos para determinação do grau de desintegração do material de estudo  
(adaptado de Weber, s.d.)

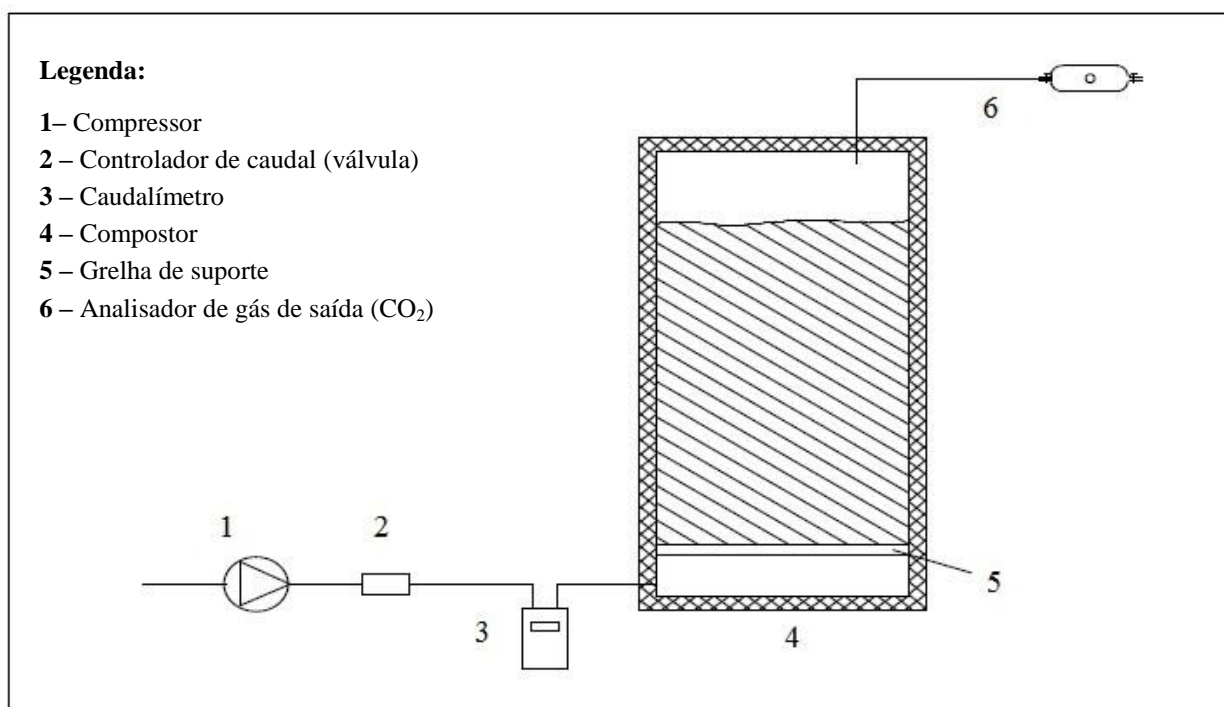
Descritor	DIN V 54900-3	EN 13432:2000	ASTM D 6400
Metodologia de teste	Teste à escala piloto sob condições de compostagem optimizadas	Não especificado: ISO 16929:2002 ou NP EN 14045:2011 (teste à escala piloto obrigatório)	Sub-cláusula 6.2; (ASTM D 6002-96: Sub-cláusula 7.2.1)
	Teste à escala industrial sob condições de compostagem	Não especificado (teste à escala industrial facultativo)	—
Duração máxima	12 semanas (teste à escala piloto) 10 a 15 semanas (escala industrial)	12 semanas	5 semanas (podendo ser extendido)
Nível requerido de degradação	90 % da fracção crivada < 2mm	90 % da fracção crivada < 2mm	90 % da fracção crivada < 2mm

Nos ensaios de desintegração não é possível averiguar a biodegradabilidade do material. Só serão sujeitos a teste os materiais que tenham sido testados em laboratório, e caracterizados quanto à sua biodegradabilidade inerente (Pagga, 1999; Avella *et al.*, 2001). Uma vasta gama de factores abióticos influenciam o processo de desintegração física do material: o calor, a radiação Ultra-Violeta, os esforços físicos (tracção, tensão, rasgamento) ou a oxidação (Krzan *et al.*, 2006; Hemjinda *et al.*, 2007; Lucas *et al.*, 2008). Assim, é impossível determinar da biodesintegração (i.e. a desintegração causada pela acção microbiológica) nos ensaios sem controlo das condições ambientais.

DeWilde e Boelens (1998) observam que a verificação da desintegração do material num processo de degradação aeróbia é essencial para averiguar a sua compatibilidade com as exigências e limitações técnicas de uma estação de compostagem real. Não só é decisivo para a aceitação dos materiais no fluxo de resíduos, como para a despistagem de contaminantes que comprometam a qualidade final do composto (DeWilde e Boelens, 1998; Raninger *et al.*, 2002). Neste sentido os testes em condições de compostagem às escalas piloto e real são propostos pela norma DIN V 54900-3, enquanto na norma EN 13432:2000 é proposto um teste à escala piloto obrigatório, e o teste à escala real é facultativo. A norma ASTM D 6400 exige apenas o teste à escala piloto.

O teste à escala real proposto pela norma DIN V 54900-3 refere que o ensaio deve realizar-se numa estação de compostagem de baixo nível tecnológico, sem controlo automatizado e sem ventilação forçada. O material de teste é misturado com os resíduos, também na proporção de 1%, e posteriormente as misturas são colocadas em sacos-amostra, isoladas do substrato em compostagem (facilitando a observação de alterações no material de teste). Os sacos-amostra devem ser retirados da pilha de compostagem em intervalos regulares para avaliação do conteúdo. O parâmetro a monitorizar de forma contínua será a temperatura (tanto no composto como nos sacos-amostra), através de sondas/sensores previamente instalados ou colocados *in situ*. Para avaliar a degradação e o processo de compostagem global deve-se determinar a humidade, a perda de sólidos voláteis, pH e realizar uma apreciação visual (Bastioli, 2005; DIN V 54900-3).

O ensaio à escala piloto consiste na preparação de contentores com cerca de 60 L de capacidade, onde o material de teste é misturado com os resíduos na proporção de 1%. O processo de compostagem dá-se de forma espontânea, sendo necessário controlar a temperatura e os níveis de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, no sentido de validar os resultados obtidos. O teste tem uma duração de 12 semanas e após este período o material compostado é sujeito a crivagem, recuperando-se o material de teste retido na fracção superior a 2 mm. O grau de desintegração é determinado com base num balanço de peso seco do material colocado no início e do material recuperado na crivagem (DeWilde e Boelens, 1998; ISO 16929:2002; EN 14045:2011). Na figura 2.9 encontra-se um esquema do método descrito.



**Figura 2.9** – Esquema do ensaio de desintegração à escala piloto (adaptado de Mortier, 2009)

Uma outra metodologia para determinação da desintegração dos materiais à escala laboratorial é apresentada na norma ISO 20200:2004. Este método é menos sofisticado ao nível do equipamento e do acompanhamento requeridos, e consiste também na simulação das condições de compostagem em ambiente laboratorial. A mistura do material de teste com os resíduos (“sintéticos” – uma mistura, em proporções diferentes, de composto maturado, ração de coelho, serragem, amido de milho, sacarose, óleo de semente de milho e ureia) é feita na proporção de 0.5% a 2% da massa de resíduos, e colocada em reactores (caixas de polipileno) em ambiente arejado e com controlo de temperatura (estufa com ventilação). A apreciação visual do material de teste é realizada durante as 12 semanas de duração máxima do teste, e no final do mesmo a desintegração é determinada de forma semelhante ao ensaio das normas ISO 16929:2002 e NP EN 14045:2011.

Raninger *et al.* (2002) adoptaram o procedimento da norma DIN V 54900-3, sujeitando polietileno degradável a condições de compostagem à escala real. Os autores acompanharam a evolução do processo de compostagem observando que não se geraram impactos negativos no mesmo. O nível de desintegração estimado foi de 43%. Mortier (2009) testou quatro tipos diferente de sacos de plástico quanto à sua biodegradabilidade, num ensaio à escala piloto, dos quais 3 se degradaram por completo no final das 12 semanas de teste, e o restante não apresentou alterações significativas.

#### *Avaliação da qualidade e efeitos ecotóxicos do composto*

A avaliação da qualidade e efeitos de ecotoxicidade e fitotoxicidade, dos compostos produzidos durante os ensaios de desintegração, permite perceber se o material de teste tem impactos negativos no processo de compostagem (DeWilde e Boelens, 1998; Pagga, 1999; Avella *et al.*, 2001).

Todas as normas discutidas apresentam uma proposta de teste para verificar os efeitos de fitotoxicidade dos compostos. No caso da norma DIN V 54900-4, o teste a realizar inclui os efeitos sobre a

germinação e crescimento de biomassa da cevada (*Hordeum vulgare L.*). As normas EN 13432:2000 e ASTM D 6400 remetem para a OECD Guideline 208, a verificação dos efeitos de fitotoxicidade sobre a germinação e desenvolvimento de, pelo menos, duas espécies vegetais indicadoras, a seleccionar na lista fornecida pelo documento de referência.

DeWilde e Boelens (1998) explicam que um aspecto relevante na qualidade do composto é a presença de materiais não desejados e visualmente distinguíveis. Apenas a norma DIN V 549000-4 apresentava esta observação como um procedimento para avaliar a qualidade do composto. De uma forma geral, por comparação com o composto original (inóculo), a mesma norma exige que não se observem diferenças significativas de qualidade, sem no entanto especificar uma metodologia específica.

A norma EN 13432:2000 exige uma avaliação de qualidade suplementar com base em parâmetros específicos, que podem ser comparados com o composto de referência (inóculo). A caracterização físico-química do composto quanto ao seu peso volúmico, humidade (que será expressa no seu inverso – teor de sólidos totais), teor de cinzas (que será expresso no seu inverso – teor de sólidos voláteis), teor de sais, pH, nutrientes (N, NH<sub>4</sub>-N, P, Mg e Ca) e metais pesados, servirá para a base desta avaliação.



### 3. PLANO EXPERIMENTAL

As actividades experimentais desenvolvidas para a prossecução dos objectivos do presente trabalho dividiram-se em quatro fases, consoante o seu propósito e período de realização (quadro 3.1).

**Quadro 3.1 – Plano experimental**

Fase 1		
Objectivo: Optimizar as condições de ensaio para o estudo da biodegradabilidade das amostras de couro à escala laboratorial		
Ensaio	Objectivos	Descrição
EbioA 1	Estabelecimento do período de teste adequado.	Avaliação com base na medição do CO <sub>2</sub> produzido (ISO 14855-1:2005). Período de teste: 8 a 17 dias, com ajustamento dos dados experimentais ao modelo de Gompertz. Material de referência: celulose tipo <i>Avicel</i> (norma) e Amido (farinha de arroz).
EbioA 2	Definição do material de referência adequado.	
Fase 2		
Objectivo: Caracterizar o potencial de biodegradação das amostras de couro à escala laboratorial		
Ensaio	Objectivos	Descrição
EbioA 3 e 4	Verificação da biodegradabilidade inerente do couro/Caracterização do potencial de biodegradação das amostras de couro pré-compostagem (t <sub>0</sub> ).	Ensaio realizados com as adaptações da Fase 1 para medição da produção de CO <sub>2</sub> . Inóculos utilizados: composto da CVO <sub>A</sub> – CCA (EbioA 3), composto da CVO <sub>B</sub> – CCB (EbioA 4).
Fase 3		
Objectivo: Caracterizar o potencial de biodegradação e capacidade de desintegração das amostras de couro à escala real		
Ensaio	Objectivos	Descrição
EbioB 1 e 2	Avaliação do decréscimo do potencial de biodegradação.	Sujeição das amostras de couro ao processo de compostagem à escala real: CVO <sub>A</sub> (EbioB 1 e Edst 1) – compostagem em pilhas com revolvimento periódico; CVO <sub>B</sub> (EbioB 2 e Edst 2) – compostagem em túnel com arejamento forçado, controlo de temperatura e humidade. Medição da produção de CO <sub>2</sub> dos compostos resultantes dos ensaios EbioB 1 e 2 (EbioA 5).
EbioA 5	Caracterização do potencial de biodegradação das amostras de couro pós-compostagem (t <sub>f</sub> ).	
Edst 1 e 2	Determinação do grau de desintegração das amostras de couro.	

	Avaliação do grau de desintegração pelo método de peneiração por fracções, de acordo com a norma ISO 20200:2004.
--	--

#### Fase 4

**Objectivo:** Caracterização da qualidade e do potencial de fitotoxicidade do composto produzido nos ensaios de desintegração à escala real

Ensaio	Objectivos	Descrição
Edwr	Determinação do grau de estabilidade do composto produzido nos ensaios Edst 1 e 2.	Ensaio de auto-aquecimento (Dewars), de acordo com o teste <i>Degree of Rotting</i> (FCQAO, 2003).
Egmn	Determinação de efeitos fitotóxicos do composto produzido nos ensaios Edst 1 e 2.	Ensaio de germinação e desenvolvimento de biomassa vegetal, de acordo com a norma EN 16086-1:2011.
Efq	Determinação de parâmetros físico-químicos de qualidade do composto.	Determinações e metodologias de acordo com os documentos e normas técnicas respectivas (ver quadro 4.1).

A designação dos ensaios prende-se com a tipologia dos mesmos:

- **EbioA** – ensaios de biodegradabilidade realizados na instalação piloto (escala laboratorial);
- **EbioB** – ensaios de biodegradabilidade realizados nas Centrais de Valorização Orgânica da CVO<sub>B</sub> e CVO<sub>A</sub> (escala real);
- **Edst** – ensaios de desintegração realizados nas Centrais de Valorização Orgânica da CVO<sub>A</sub> e CVO<sub>B</sub> (escala real);
- **Edwr** – ensaios para avaliação do grau de maturidade (*Dewars*);
- **Efq** – ensaios para determinação de parâmetros físico-químicos de qualidade do composto;
- **Egmn** – ensaios de germinação (*Brassica napa ssp. pekenensis*) para determinação de fitotoxicidade de composto;

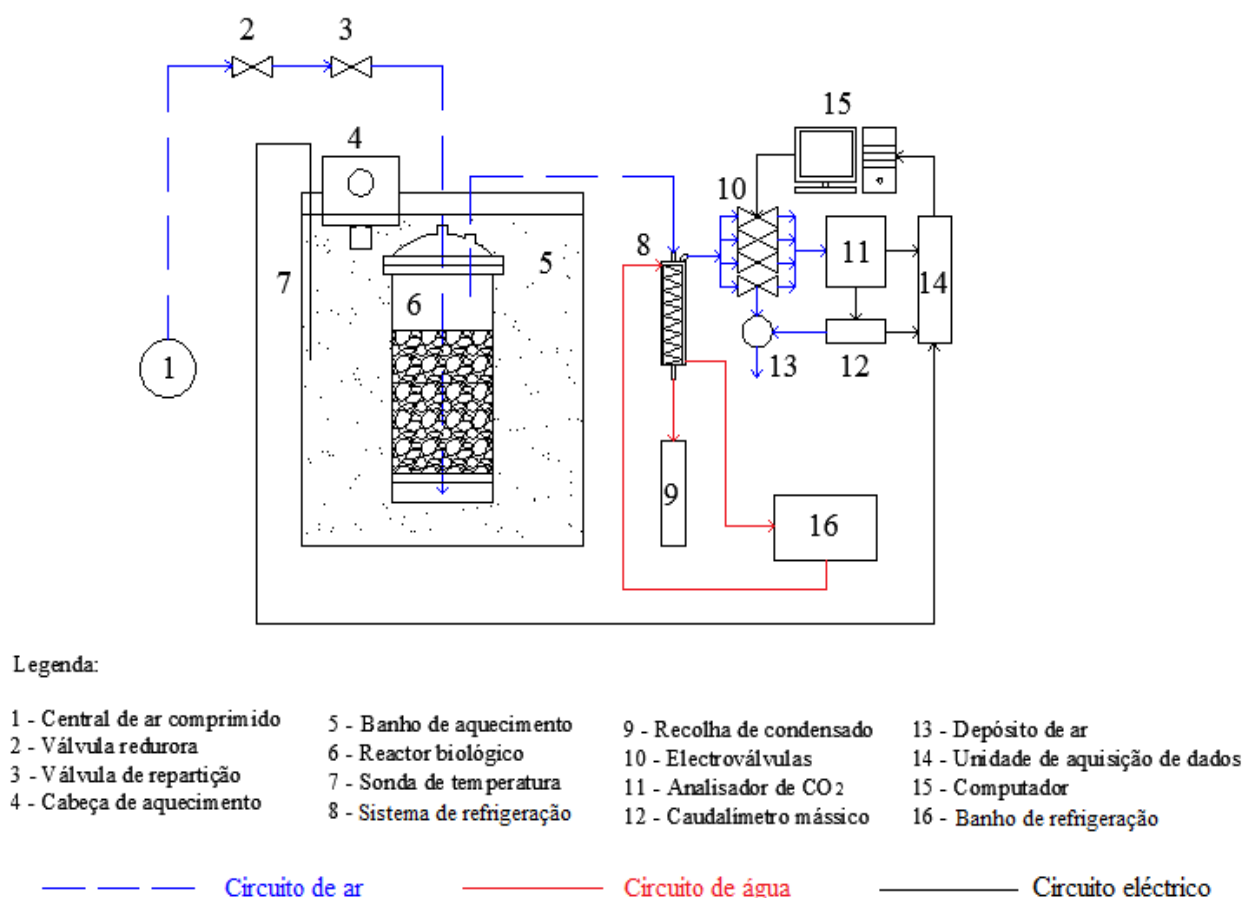


## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. Instalação piloto de compostagem

#### 4.1.1. Descrição do sistema

Os ensaios à escala laboratorial foram realizados numa instalação experimental (figura 4.1) desenvolvida por Silveira (1999), que simula as condições de compostagem num reaktor *batch*. O seu funcionamento tem por objectivo medir a taxa de produção de CO<sub>2</sub>, que é um indicador da actividade biológica e, consequentemente, da degradação da matéria orgânica.



**Figura 4.1 – Esquema da instalação piloto de compostagem**

A instalação piloto de compostagem é constituída pelas seguintes componentes:

#### *Circuito de ar*

O ar é fornecido a partir da central de ar comprimido (1), com uma pressão de 2 bar, passando por uma válvula redutora (2) onde a pressão é reduzida a 1 bar. Posteriormente passa por três válvulas de repartição (3), montadas em paralelo, com possibilidade de ajuste individual dos caudais (SKC, 5-500 mL/min). O ar é injectado nos reactores (6) através de um tubo de plástico rígido, sendo difundido pelo substrato através de uma rede fina em inox, colocada no fundo do reactor para garantir uma distribuição uniforme do ar. Os gases de saída são recolhidos no topo do reactor e encaminhados para o grupo de refrigeradores (8) – serpentinas de vidro mergulhadas numa mistura de álcool e água (1:1), proveniente do banho de refrigeração com recirculação (modelo Haake D1) regulado para 0 °C (16) – onde são arrefecidos e o respectivo condensado recolhido em provetas graduadas (9). O conjunto de electroválvulas (10) (modelo microelectroválvula da Univer – Itália) conduz os gases de saída para os aparelhos de medição. A montante da saída efectiva dos gases para o exterior, existe um depósito de ar que permite atenuar oscilações de pressão na linha (Silveira, 1999).

#### *Reactores biológicos*

Os reactores são vasos cilíndricos de vidro pirex com dimensões úteis de 23 cm de altura e 9 cm de diâmetro e com uma rede plástica no interior, que reduz a superfície de contacto entre o recipiente e o substrato. Cada reactor possui uma tampa de ajuste com cinco tubladuras roscadas, colmatadas por rolhas Schott-GL 14. A estanquicidade dos reactores é garantida através de um anel de silicone ajustado às superfícies esmeriladas do recipiente e da tampa, e de uma cinta metálica com aperto regulável (Silveira, 1999).

#### *Sistema de controlo de temperatura*

O controlo da temperatura nos ensaios dos reactores é efectuado através de um banho de aquecimento (5), em dois reservatórios de água em acrílico, mantido à temperatura de 58 °C através das cabeças de aquecimento (4) com recirculação (modelos Thermo Haake C10 e Lauda Alfa). Os reactores são colocados nos reservatórios com o auxílio de garras metálicas, ficando imersos durante o período de teste. A temperatura do banho é medida com as sondas de temperatura – termistores (7) (modelo ST1 da Delta T Devices) (Silveira, 1999).

#### *Aparelhos de medida*

Os aparelhos de medida da instalação compreendem um analisador de CO<sub>2</sub> (11) com célula de infravermelhos (modelo LFH10 da ADC, precisão de 0,1% na escala de 0 – 10%) e um caudalímetro mássico (12) (modelo GFM – 1700 da Aalborg Instruments, Cole-Parmer, 0 – 500 mL.min<sup>-1</sup> em condições PTN, precisão de 2%). Estas unidades possuem saídas apropriadas para conexão ao sistema de aquisição de dados (Silveira, 1999).

#### *Sistema de comando e aquisição de dados*

O sistema de comando e aquisição de dados é constituído por uma interface (modelo PC63 relay O/P board, da Amplicon Liveline) instalada num computador (15), que controla as electroválvulas através

de *software* dedicado. Existe também a unidade de aquisição de dados (14) (modelo Delta Logger da Delta T Devices, Bruwell – Cambridge) que efectua a recolha de dados de temperatura, simultâneamente em todas as sondas, no início de cada hora e, nos últimos 30 segundos de cada período de cinco minutos, a concentração de CO<sub>2</sub> e o caudal de ar (Silveira, 1999).

#### **4.1.2. Modo operativo**

A instalação piloto de compostagem funcionou sempre nas mesmas condições de operação, com temperatura fixa e caudal de ar variável. O caudal era regulado manualmente, no sentido de obter uma concentração inferior a 10% no ar de saída.

Os ensaios nos reactores foram realizados em triplicados, sempre que possível. Os substratos em compostagem eram revolidos, e a humidade corrigida, periodicamente, geralmente a cada três ou cinco dias, com o intuito de promover a dispersão uniforme do ar, destruir aglomerados e evitar a secagem excessiva do material.

O revolvimento dos substratos nos reactores envolvia a retirada completa do material, pesagem para controlo da variação do peso, destruição manual dos aglomerados e revolvimento, adição de água (quando necessário) e novo revolvimento, e pesagem final.

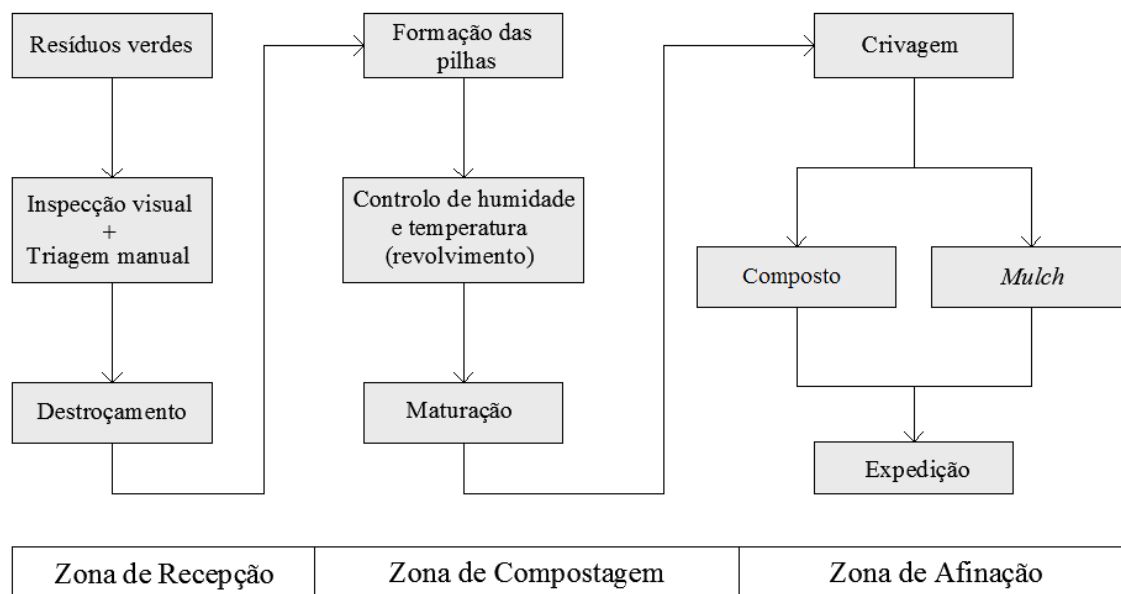
O período de teste foi estabelecido nos ensaios preliminares, fixando-se entre 8 a 17 dias. Verificou-se que seria o tempo necessário para que a concentração de CO<sub>2</sub> registada se encontrasse num nível constante (*plateau phase*). Este foi também o compromisso possível com as limitações de tempo que existiam face aos inúmeros ensaios e outras actividades que decorreram em simultâneo com o presente trabalho.

### **4.2. Sistemas de compostagem à escala real**

#### **4.2.1. Tecnosistema da CVO<sub>A</sub>**

Os resíduos verdes são descarregados no parque de recepção, ao ar livre, sofrendo um processamento mecânico de destroçamento, por meio de um destroçador. Esta intervenção tem o objectivo de diminuir a dimensão dos resíduos, facilitando o seu manuseamento e acelerando o processo de compostagem.

De seguida os resíduos são posicionados de maneira a formar uma pilha de compostagem de perfil triangular (dimensões aproximadas: 2.5 m de altura, 4 m de largura na base e 120 m de comprimento), sendo revolidos periodicamente (1 vez/semana) e simultâneamente humedecidos, favorecendo a oxigenação e homogeneização do material. O processo de compostagem dura entre dois a três meses, após o qual o material sofre um processo de afinação num crivo rotativo. O material que passa no crivo é comercializado como composto, o material mais grosseiro, que fica retido, é comercializado como *mulch*. A figura 4.2 esquematiza o processo descrito.



**Figura 4.2** – Esquema simplificado da linha de tratamento da CVO<sub>A</sub>

#### 4.2.2. Tecnosistema da CVO<sub>B</sub>

Os resíduos são descarregados no parque de recepção, fechado, com pavimento ventilado e depressionado, onde são sujeitos a processamento mecânico que inclui um destroçador e um crivo *Trommel* com malha de 150 mm. A fracção superior a 150 mm (refugo grosseiro) retorna ao parque de recepção, podendo ser utilizado como material estruturante. A fracção retida no *Trommel* segue para o separador magnético, onde são extraídos os metais, constituindo uma fracção de rejeitado que é encaminhada para valorização material.

O material processado é introduzido no túnel de compostagem onde permanece durante 14 dias, em piso ventilado, com controlo de humidade e temperatura. A massa em compostagem é retirada no final deste período para se proceder à transfega, isto é, a transferência do material para um novo túnel. Durante este procedimento há um novo processamento mecânico para afinação e homogeneização do material. Esta afinação consiste num crivo com malha de 60 mm, donde resulta refugo (que também retorna ao parque de recepção), e de um separador magnético, cujo rejeitado é também enviado para valorização material. O material afinado e homogeneizado é introduzido num segundo túnel de compostagem, onde permanece novamente 14 dias, sujeito às mesmas condições operacionais do primeiro. É o término da fase de degradação intensiva.

Após o período de 28 dias em compostagem nos túneis, o material é retirado e sujeito a um procedimento final de afinação, através de um crivo com malha de 10 mm, cuja fracção superior constitui o refugo fino (que retorna ao parque de recepção). A restante massa de composto fresco passa num separador magnético, seguido de um separador tipo *windshifter* (separando as fracções leves como os plásticos, filmes e *pellets*, e partículas de pequena dimensão) e de um separador balístico (remoção de pedras, vidros e outros inertes), com uma correcção final de humidade (37%), iniciando-se a fase de maturação. Esta ocorre em pilhas estáticas com arejamento forçado, em parque

fechado, num período mínimo obrigatório de 3 semanas, sendo o normal entre 4 a 6 semanas. A figura 4.3 esquematiza a linha de tratamento da CVO<sub>B</sub>.

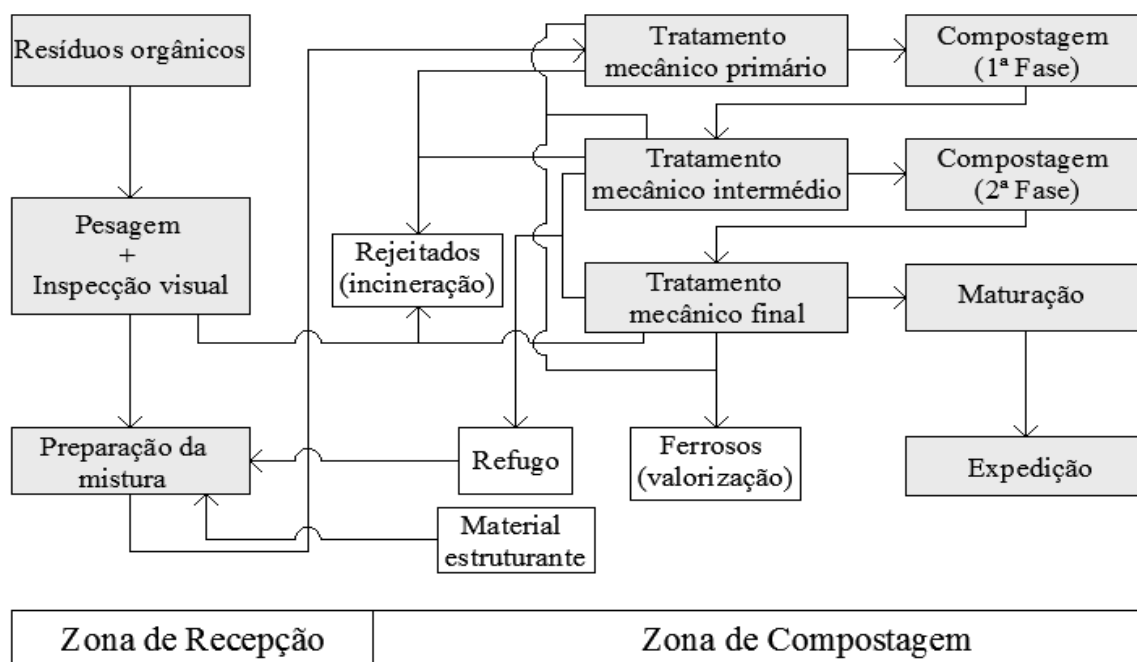


Figura 4.3 – Esquema simplificado da linha de tratamento da CVO<sub>B</sub>

### 4.3. Material de estudo e substratos

O material estudado neste trabalho foi o couro produzido pela empresa ANC, que tem a particularidade de ser curtido por taninos vegetais, num processo livre de crómio e outros metais pesados – método *Wet-white*. A designação das amostras é a seguinte:

- A<sub>11</sub> – Pele com curtume *Wet-white* e recurtume;
- A<sub>15</sub> – Pele com curtume *Wet-white* e recurtume alternativo ao da amostra A<sub>11</sub>;
- A<sub>20</sub> – Pele com curtume *Wet-white*, com substituição dos agentes de recurtume da amostra A<sub>15</sub> e tingimento cor-de-laranja;
- A<sub>21</sub> – Amostra semelhante à amostra A<sub>20</sub>, mas sem tingimento;
- A<sub>23</sub> – Amostra desenvolvida para solas, com combinação de taninos sintéticos e vegetais como agente de recurtume.

Foram estudados dois materiais de referência para verificar a actividade do inóculo e validar os resultados dos ensaios: celulose (Cellulosepulver MN 301) e Amido (farinha de arroz Globo®).

Os inóculos utilizados nos ensaios de biodegradabilidade foram o composto comercializado da CVO<sub>B</sub> (Inóculo) e composto estável recolhido *in situ* nas CVO, aquando dos ensaios à escala real, da CVO<sub>A</sub> (CCA) e da CVO<sub>B</sub> (CCB).

Nos ensaios de desintegração as misturas foram realizadas com resíduos frescos (substratos) provenientes das mesmas unidades de tratamento, sendo que os resíduos da CVO<sub>A</sub> (RCA) resultam

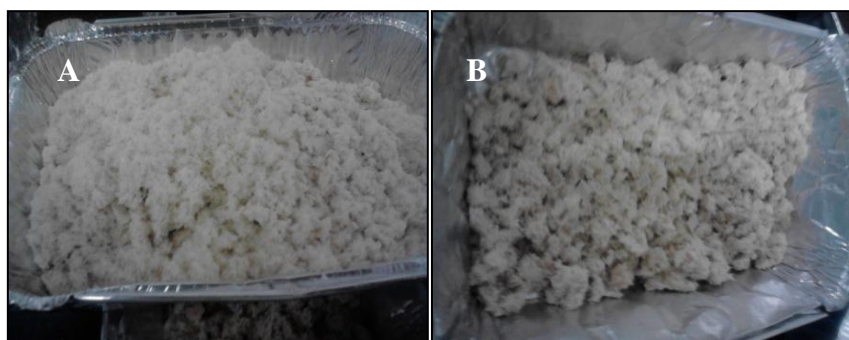
somente da recolha de resíduos verdes e os resíduos da CVO<sub>B</sub> (RCB) resultam de recolha selectiva de RSU.

## 4.4. Metodologia

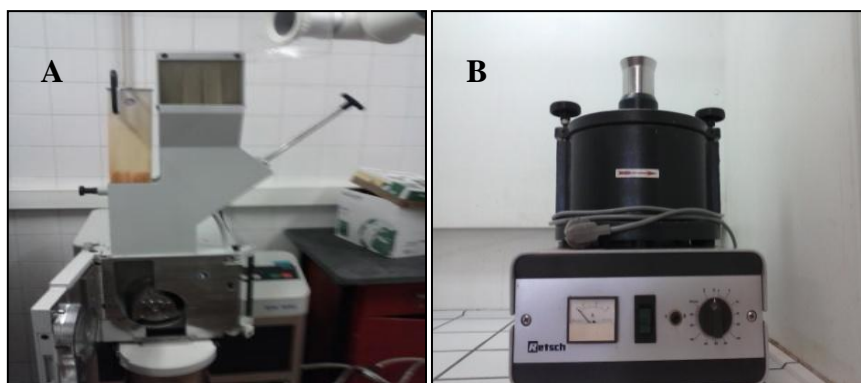
### 4.4.1. Processamento de amostras e substratos

As amostras de couro estudadas no presente trabalho foram processadas de acordo com o tipo de ensaio a que foram sujeitas. A sua dimensão original, à chegada às instalações da FCT/UNL, era em quadrados de 20x20 mm, com uma espessura média de 5 mm. Estas amostras, sem outro tipo de processamento, exceptuando o eventual armazenamento em câmara frigorífica (entre 1.5 e 4 °C), foram aplicadas nos ensaios de desintegração à escala real.

As amostras foram trituradas à dimensão de 10 mm (figura 4.4) no triturador Retsch SM300 (figura 4.5) para os ensaios à escala real (EbioB 1 e 2). Para os ensaios à escala laboratorial (EbioA 1 a 3) as mesmas foram trituradas a 1 mm naquele equipamento (figura 4.4). No sentido de evitar a contaminação das amostras, uma vez que as triturações tinham de ser realizadas de forma sucessiva, as 3 primeiras fracções foram sempre rejeitadas. Entre as triturações sucessivas o equipamento foi limpo com ar comprimido à pressão de 3 bar.



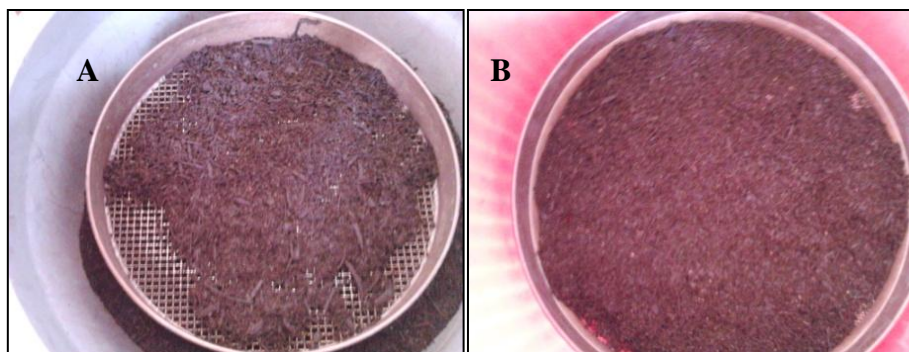
**Figura 4.4** – A<sub>11</sub> triturada a 1 mm (A) e a 10 mm (B)



**Figura 4.5** – Pormenores dos trituradores Retsch SM 300 (A) e Retsch Type ZM1 (B)

Os substratos foram peneirados em crivos normalizados (AFNOR) de 25, 12.5, 6.3 e 2 mm quando necessário (e.g. análise granulométrica), ou somente peneirados à dimensão de 6.3 mm (figura 4.6), sendo a fracção inferior utilizada nos ensaios de biodegradabilidade EbioA 1 e 2. Para os ensaios EbioA 3, 4 e 5 o material foi peneirado a 6.3 mm, sendo a fracção inferior posteriormente peneirada a

2 mm. A fracção superior foi triturada à dimensão de 1 mm no triturador centrífugo Retsch Type ZM1 (figura 4.5), e finalmente misturada com a fracção inferior a 2 mm.



**Figura 4.6** – Composto da CVO<sub>A</sub> crivado a 6.3 mm (A) e a 2 mm (B)

Nos ensaios de desintegração os substratos (resíduos frescos das respectivas CVO) foram sujeitos a uma triagem manual *in situ*, com o intuito de retirar componentes grosseiros e de grandes dimensões ou simplesmente não adequados para o processo de compostagem (galhos, troncos, filmes, recipientes metálicos e de vidro, inertes, entre outros) – figura 4.7.



**Figura 4.7** – Triagem manual dos substratos para o ensaio de desintegração (A) e pormenor de material inerte encontrado nos resíduos da CVO<sub>B</sub> (B)

#### 4.4.2. Determinações analíticas

As amostras de couro, materiais de referência, inóculos e substratos foram individualmente caracterizados, relativamente a diversos parâmetros físico-químicos, seguindo as normas técnicas respectivas. Como procedimento geral, aplicado a todas as determinações, realizou-se sempre a recolha de uma amostra significativa, retirando, de modo aleatório, pequenas quantidades de material até prefazer a quantidade necessária para determinação de humidade, pH, CE, SV, metais pesados e análise elementar.

As misturas realizadas para os ensaios de biodegradabilidade, em ambas as escalas, e para os ensaios de desintegração, foram também caracterizadas (após a correcção da humidade, imediatamente antes da colocação nos reactores/recipientes), permitindo determinar parâmetros como: a redução de peso seco (RPS) e redução do potencial de biodegradabilidade (RPB). As determinações dos parâmetros físico-químicos foram, sempre que possível, realizadas em triplicado. O quadro 4.1 resume os métodos analíticos adoptados no presente trabalho.

**Quadro 4.1 – Métodos analíticos**

Parâmetro	Procedimento	Referências normativas
Humidade	Uma porção de amostra (100 g) é seca em estufa (Mettler) a 105±5 °C até peso constante.	EN 12880:2000
pH	5 g de amostra em 50 mL de água destilada (tipo II). Agitação contínua durante 2h e leitura com eléctrodo apropriado (Thermo Scientific ORION 4 Star).	EN 12176:1998
CE		
SV	0.5 a 5 g de amostra seca (triturada a 0.25 mm) é levada a combustão a 550±25 °C durante 2 h (mufla Carbolite ESF). Pesagem realizada em balança analítica de precisão (Mettler H80, $d = 0.1$ mg). Compostos e substratos – 2 g de amostra triturada; Amostras de couro e materiais de referência – 0.5 g de amostra triturada.	EN 12879:2000
Granulometria	Peneiração manual em crivos de malha sucessivamente mais apertada (20, 12.5, 6.3 e 2 mm), de uma determinada quantidade de amostra em peso húmido. Secagem das fracções a 105±5 °C até peso constante e determinação do peso seco.	Não aplicável
Metais pesados	0.1 ou 0.5 g de amostra (triturada a 0.25 mm) diluída em água régia (HCl + HNO <sub>3</sub> na proporção de 3:1). Digestão por microondas e quantificação por ICP-AES.	EN 13346:2000
Análise elementar	1 mg (em peso seco) de amostra (triturada a 0.25 mm) e análise realizada no analisador elementar (EA 1108-Elemental Analyser CHNS-O, Carlo Erba Instruments) de acordo com as instruções do respectivo manual.	Não aplicável
Auto-aquecimento	Correcção da humidade da amostra com o “teste do punho” (≈50%) e colocação da mesma em recipiente adiabático (Dilvac® Dewar, UK), mantido à temperatura ambiente. Registo da evolução da temperatura durante 10 dias, com sonda de temperatura colocada a 1/3 da base do recipiente.	Teste <i>Degree of Rotting</i> (FCQAO, 2003)
Fitotoxicidade	Método da aplicação directa de amostra sólida. Ensaio de vasos em triplicado: turfa 100% (controlo global ou “branco”); turfa mais substrato 50/50 (controlo específico); turfa mais substrato com couro 50/50. Colocação de 20 sementes de couve chinesa ( <i>Brassica napa ssp. pekinensis</i> ) no tempo inicial e contagem das sementes germinadas ao 5º dia de ensaio, para determinação do índice de germinação (G) e da inibição de germinação (iG). Pesagem da biomassa vegetal desenvolvida, por vaso, no final do ensaio, para determinação da inibição do crescimento (iC).	EN 16086-1



### 4.4.3. Determinação da biodegradabilidade

#### *Escala laboratorial*

Os ensaios de biodegradabilidade à escala laboratorial foram realizados com base na norma ISO 14855-1:2005, com as adaptações práticas desenvolvidas ao longo do trabalho. O documento especifica um teste para avaliação da biodegradabilidade última de materiais em condições aeróbias de compostagem. Os testes processaram-se na instalação piloto de compostagem (sub-capítulo 4.1.), permitindo a manutenção de condições óptimas, típicas de um processo de compostagem intensivo:

- Temperatura (mantida constante a  $58\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ ),
- Disponibilidade de oxigénio ( $[\text{O}_2] > 10\%$  nos gases de saída),
- Humidade (corrigida no início do teste para 50%, e periodicamente corrigida com base no volume de condensado recolhido e avaliação visual no acto de revolvimento).

As misturas sujeitas ao teste foram realizadas em triplicado, quando possível (e.g. alguns ensaios contaram com apenas um ou dois reactores de inóculo já que o seu comportamento se demonstrou consistente ao longo dos ensaios).

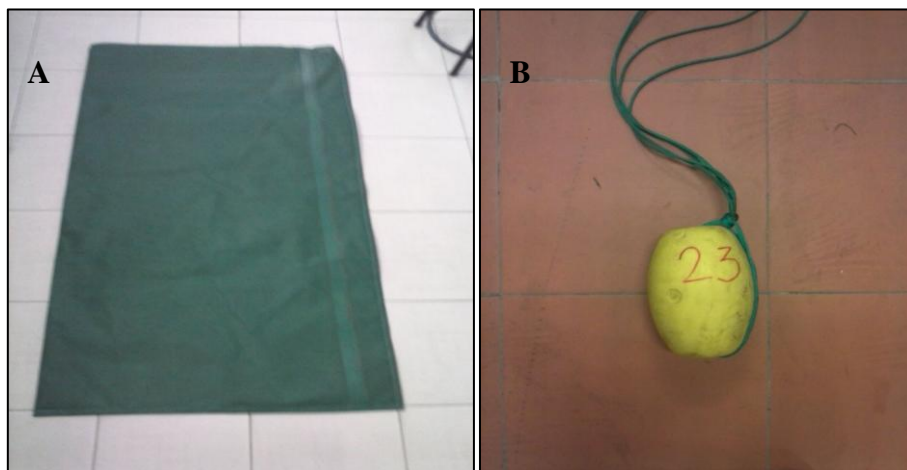
#### *Escala real*

Os ensaios de biodegradabilidade à escala real foram concebidos e desenvolvidos pela equipa de investigação e envolvem três momentos de teste distintos:

- Momento de teste 1 – Determinação do potencial de biodegradabilidade das amostras de couro, à escala laboratorial, antes de serem sujeitas ao processo de compostagem (tempo inicial –  $t_i$ ). O ensaio com CCB permitiu determinar a biodegradabilidade somente da amostra  $A_{20}$  (por questões logísticas), e com CCA permitiu a determinação da biodegradabilidade de ambas as amostras  $A_{11}$  e  $A_{20}$ .
- Momento de teste 2 – Ensaios de biodegradabilidade à escala real, realizados em duas CVO com tipologias de processo diferentes (sub-capítulo 4.2.), sujeitando-se o material de estudo às condições de compostagem respectivas. Seguidamente apresenta-se a metodologia desta fase de ensaio.
- Momento de teste 3 – Determinação, em ensaio laboratorial, do potencial de biodegradabilidade das amostras de couro, após serem sujeitas ao processo de compostagem (tempo final –  $t_f$ ). As misturas dos ensaios no Momento de teste 2 (Mt2), foram recuperadas, processadas (sub-capítulo 4.4.1.) e testadas de forma semelhante ao descrito no Momento de teste 1 (Mt1).

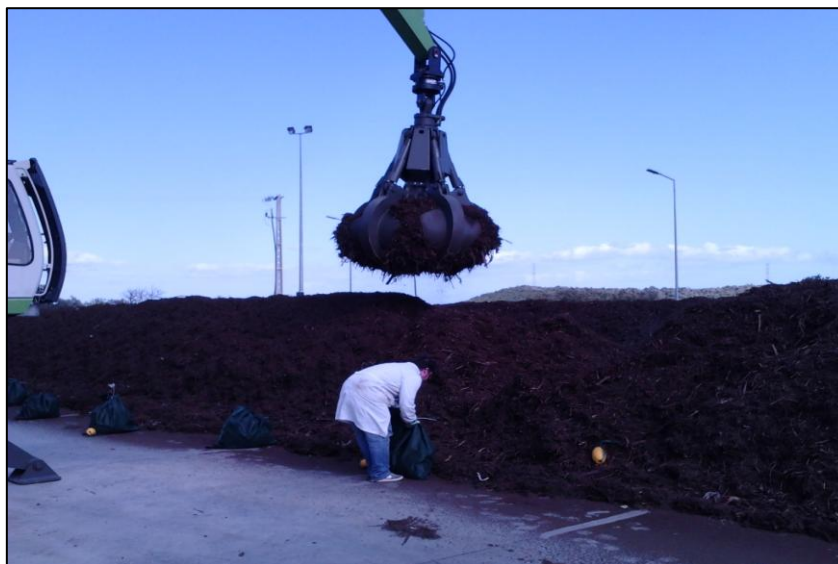
O procedimento do Mt2 envolveu a preparação de misturas constituídas por 7 kg de inóculo e 1.05 kg de couro ( $\approx 7:1$  ps), sendo estas misturas efectuadas em pt.q., corrigindo-se a humidade para valores óptimos ( $\approx 50\%$ ), quando necessário. Toda a fase de preparação e correcção de humidade foi realizada *in situ*, nas respectivas instalações.

As misturas foram colocadas em sacos de rede (figura 4.8), com malha de 1 mm e dimensões úteis de 120 x 60 cm (altura x largura), atados com braçadeiras. A sua identificação era possível através de um código de cores associado às braçadeiras, numeração nas faces dos sacos-rede com marcador à prova de água, e colocação de bóias de sinalização (tipo pesca, modelo SHE-10) marcadas com o número correspondente ao respectivo saco (figura 4.8).



**Figura 4.8** – Pormenor do saco (A) e bóia numerada (B) utilizados nos ensaios à escala real

Nas instalações da CVO<sub>A</sub> os sacos foram colocados numa pilha de compostagem (figura 4.9) que contava já com 15 dias de actividade. Foram preparados 11 sacos: 3 de controlo só com composto, 4 de composto + A<sub>11</sub> (10 mm) e 4 de composto + A<sub>20</sub> (10 mm). No decorrer do ensaio a humidade dos sacos foi corrigida periodicamente, a cada revolvimento da pilha (uma vez/semana), com aspersão de água directamente sobre os sacos. Estes foram também revolidos, sensivelmente a meio do período de teste. O ensaio nesta CVO durou cerca de dois meses, entre 17 de Maio e 23 de Julho de 2013.



**Figura 4.9** – Colocação dos sacos na pilha de compostagem da CVO<sub>A</sub>

Nas instalações da CVO<sub>B</sub> os sacos foram colocados em túnel fechado (figura 4.10) onde permaneceram durante 14 dias, sendo retirados, aquando da transfega da massa em compostagem, sem qualquer tipo de intervenção sobre os mesmos. No segundo túnel os sacos ficaram novamente durante

14 dias sujeitos às condições de compostagem. Após este período (17 de Junho a 16 de Julho de 2013) foram retirados 5 sacos para caracterização na FCT, restando 3 sacos que seguiram para a fase de maturação (em pilha com arejamento – figura 4.10). Esta última fase durou sensivelmente 15 dias (até 30 de Julho de 2013), após a qual os sacos restantes foram também caracterizados na FCT. Para este ensaio foram então preparados 8 sacos: 3 de controlo só com composto e 5 de composto + A<sub>20</sub> (10 mm). Neste ensaio foi estudada apenas a amostra A<sub>20</sub> por limitações logísticas e de transporte.



**Figura 4.10** – Colocação dos sacos no túnel de compostagem da CVO<sub>B</sub> (A) e na pilha de maturação (B)

No quadro 4.2 são apresentadas as designações das misturas realizadas para os ensaios descritos, por uma questão de conveniência.

**Quadro 4.2** – Designação das misturas para os ensaios de biodegradabilidade à escala real

CVO	Mistura	Designação
CVO <sub>A</sub>	Composto (controlo)	CCA
	Composto + amostra A <sub>11</sub> (triturada a 10 mm)	CCA+A <sub>11</sub>
	Composto + amostra A <sub>20</sub> (triturada a 10 mm)	CCA+A <sub>20</sub>
CVO <sub>B</sub>	Composto (controlo)	CCB
	Composto + amostra A <sub>20</sub> (triturada a 10 mm)	CCB+A <sub>20</sub>

#### 4.4.4. Determinação da desintegração

A avaliação da capacidade de desintegração do couro em ambiente de compostagem foi realizada através de um método baseado na norma ISO 20200:2004, com as seguintes adaptações:

- Ensaio realizado à escala real (simultaneamente, e nas mesmas instalações, que o ensaio de biodegradabilidade), já que a norma EN 13432:2000 admite esta possibilidade, e também para permitir avaliar o comportamento do material em condições reais de tratamento;
- Substratos utilizados no ensaio foram os resíduos frescos das respectivas CVO (a norma define uma mistura de compostos para criar “resíduos sólidos sintéticos”);

- Dada a escala do ensaio, e para tornar mais fácil e significativa a avaliação visual, o rácio de *substrato:material de estudo* das misturas foi alterado de 50:1 para 7:1;
- Excluiu-se a fase de lavagem com água no processamento do material recuperado acima do crivo de 2 mm, devido à natureza do mesmo, que corre o risco de se danificar com esta operação. Por consequência, os resultados obtidos neste ensaio devem ser interpretados com alguma precaução, como se destaca mais adiante na sua discussão.

Foram preparadas misturas, também na proporção de 7 kg de substrato e 1.05 kg de couro (em quadrados 20x20 mm), posteriormente colocadas em sacos-rede à semelhança do que foi realizado no Mt2 do ensaio de biodegradabilidade.

Na CVO<sub>A</sub> foram preparados 19 sacos para o ensaio de desintegração: 3 de controlo só com resíduos, 4 de resíduos + A<sub>11</sub> (10 mm), 4 de resíduos + A<sub>20</sub> (10 mm), 4 de resíduos + A<sub>11</sub> (quadrados), 4 de resíduos + A<sub>20</sub> (quadrados). Posteriormente rejeitou-se a sequência de 8 sacos que continha a mistura de resíduos e amostras de couro triturado a 10 mm, por não se enquadrar nos objectivos deste ensaio. Na CVO<sub>B</sub> foram preparados 8 sacos: 3 de controlo só com resíduos e 5 de resíduos + A<sub>20</sub> (quadrados). No quadro 4.3 são apresentadas as designações das misturas realizadas para os ensaios descritos, por uma questão de conveniência.

**Quadro 4.3** – Designação das misturas para os ensaios de desintegração à escala real

CVO	Mistura	Designação
CVO <sub>A</sub>	Resíduos (controlo)	RCA
	Resíduos + amostra A <sub>11</sub> (quadrados)	RCA+A <sub>11</sub>
	Resíduos + amostra A <sub>20</sub> (quadrados)	RCA+A <sub>20</sub>
CVO <sub>B</sub>	Resíduos (controlo)	RCB
	Resíduos + amostra A <sub>20</sub> (quadrados)	RCB+A <sub>20</sub>

No final dos ensaios as amostras recuperadas foram processadas e caracterizadas (sub-cpítulos 4.4.1. e 4.4.2.) e o grau de desintegração foi avaliado através da peneiração da totalidade do material de cada saco-rede nos crivos de 12.5, 6.3 e 2 mm. Todo o material que não se distinguia do composto em termos de dimensão, textura, coloração e aspecto visual geral, foi considerado parte integrante do mesmo, sendo que o material claramente distinguível e recuperado acima do crivo de 2 mm foi considerado não desintegrado.

O material recuperado acima de 2 mm foi seco durante duas horas na estufa a 40 °C para retirar o excesso de humidade e facilitar o processamento subsequente: o material foi limpo, o melhor possível, para retirar partículas que aderiram à sua superfície, após o qual se determinou o seu peso seco. O couro foi considerado desintegrável quando se recuperou, no máximo, até 10% do mesmo (em peso seco) na fracção superior a 2 mm.

#### 4.4.5. Métodos de cálculo

O teor de humidade (H) foi determinado através da pesagem das amostras em peso húmido (pt.q.) e peso seco (ps), pela expressão:

$$H(\%) = \frac{Pt.q.-Ps}{Pt.q.} \times 100\% \quad (1)$$

O teor de sólidos voláteis (SV) foi obtido a partir da determinação do teor de cinzas, pela pesagem das amostras em peso seco ( $P_{105^{\circ}C}$ , por conveniência) e em peso após mufla ( $P_{550^{\circ}C}$ ) com a expressão:

$$SV(\%) = \left(1 - \frac{P_{550^{\circ}C}}{P_{105^{\circ}C}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

A relação carbono/azoto (C/N) foi determinada com os resultados obtidos a partir da análise elementar, pela seguinte expressão:

$$\frac{C}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n (\%C_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^n (\%N_i \times M_i)} \quad (3)$$

Onde:  $C_i$  é a percentagem de carbono constituinte do material  $i$ ;  $N_i$  a percentagem de azoto constituinte do material  $i$ ;  $M_i$  é a massa (Ps) do material  $i$ .

A taxa de produção de dióxido de carbono ( $kCO_2$ ) foi calculada através da medição (mássica) do caudal de ar ( $mL \cdot min^{-1}$ ) e da concentração de  $CO_2$  (% ou v/v) no ar de saída dos reactores, através da expressão:

$$kCO_2 = \frac{Q_{ar} \times 60 \times (CO_2 - 0.03) \times 44}{10^5 \times 22.4} \quad (4)$$

A produção acumulada de  $CO_2$  num determinado momento (t) corresponde ao somatório das taxas de produção de  $CO_2$  medida no intervalo de tempo  $[0, t]$  e é expressa em grama.

A taxa de produção de  $CO_2$  é expressa em relação ao tempo e à quantidade inicial do substrato (ps):  $g CO_2/h.g$  substrato inicial.

A produção máxima teórica de  $CO_2$  ( $ThCO_2$ , expresso em  $gCO_2$ ) é calculada a partir dos resultados da análise elementar, pela seguinte expressão:

$$ThCO_2 = M \times C \times \frac{44}{12} \quad (5)$$

Onde:  $M$  é a massa do material (ps);  $C$  é a percentagem de carbono constituinte do material; 44 e 12 são, respectivamente, a massa molecular do dióxido de carbono e a massa atómica do carbono.

A determinação do nível de biodegradabilidade (Bio), em percentagem, foi conseguida através das produções acumuladas de  $CO_2$  dos reactores biológicos, com a seguinte expressão:

$$Bio(\%) = \frac{(CO_2)_{rt} - (CO_2)_{rb}}{ThCO_2} \times 100\% \quad (6)$$

Onde:  $(CO_2)_{rt}$  é a produção acumulada de dióxido de carbono em cada reactor com material de teste, expresso em gCO<sub>2</sub>/reactor;  $(CO_2)_{rb}$  é a média da produção acumulada de dióxido de carbono dos reactores de controlo, exprimido em gCO<sub>2</sub>/reactor.

O modelo de Gompertz foi aplicado por Silveira (1999) no seu estudo sobre a modelação cinética da compostagem, justificando que a produção acumulada de CO<sub>2</sub> em sistemas descontínuos de compostagem apresentava um comportamento sigmoidal. Citando Gibson *et al.* (1987) a mesma autora refere que o modelo de Gompertz é o mais adequado para descrever as curvas deste tipo. Assim, no sentido de modelar os dados experimentais da produção acumulada de CO<sub>2</sub> para prever a sua evolução a 45 dias, foi aplicado o modelo de Gompertz (equação 7), cuja estimativa dos parâmetros teve por base o método dos mínimos quadrados através do *software* Excel (solver).

$$Y = A \exp[-\exp(B - C \times t)] \quad (7)$$

Onde  $Y$  é a produção de dióxido de carbono (gCO<sub>2</sub>),  $A$ ,  $B$  e  $C$  são parâmetros e  $t$  a variável tempo (horas).

Pretendendo facilitar a atribuição de valores iniciais, Zwietering *et al.* (1990), citados por Silveira (1999), atribuíram um significado biológico aos parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $C$ . As equações 8, 9 e 10 apresentam as adaptações do autor para o significado relevante no presente estudo:

$$A = \ln\left(\frac{Y_{máx}}{Y_0}\right) \quad (8)$$

$$B = \frac{\mu_{máx} \times \exp(1) \times \lambda}{A + 1} \quad (9)$$

$$C = \frac{\mu_{máx} \times \exp(1)}{A} \quad (10)$$

Onde  $Y_{máx}$  e  $Y_0$  são, respectivamente, a produção máxima e a produção inicial (gCO<sub>2</sub>),  $\lambda$  a duração da fase de latência (horas) e  $\mu_{máx}$  a taxa específica máxima de produção (gCO<sub>2</sub>/h). Dado que  $Y_0$  é muito reduzido quando comparado com  $Y_{máx}$ ,  $A$  iguala  $Y_{máx}$ .

A determinação da redução do potencial de biodegradabilidade (RPB) nos ensaios à escala real foi feita com base na equação 11:

$$RPB (\%) = \frac{PB_i \times ps_i - PB_f \times ps_f}{PB_i \times ps_i} \times 100\% \quad (11)$$

Onde  $PB_i$  e  $PB_f$  correspondem às taxas de produção de CO<sub>2</sub> das misturas em cada reactor (gCO<sub>2</sub>/g ps) nos tempos inicial e final e  $ps_i$  e  $ps_f$  são as quantidades em peso seco (g ps) de cada mistura nos sacos, nos tempos inicial e final.

A desintegração das amostras de couro foi determinada com base no balanço entre a quantidade inicial e a quantidade final recuperada na fracção superior a 2 mm do material (na base de peso seco), como se explicita na seguinte expressão:

$$Dst (\%) = \frac{P_{inicial} - P_{final > 2 mm}}{P_{inicial}} \times 100\% \quad (12)$$

Na determinação do índice de germinação (G), inibição da germinação (iG) e inibição de crescimento (iC) aplicaram-se as expressões:

$$G(\%) = \frac{NSG_5}{NSP} \quad (13)$$

$$iG(\%) = \frac{\mu G_{controle} - \mu G_{teste}}{\mu G_{controle}} \times 100\% \quad (14)$$

$$iC(\%) = \frac{\mu PPU_{controle} - \mu PPU_{teste}}{\mu PPU_{controle}} \times 100\% \quad (15)$$

Onde  $NSG_5$  é o número de plantas germinadas ao quinto dia de ensaio;  $NSP$  é o número de sementes plantadas inicialmente;  $\mu G_{controle}$  é o índice de germinação médio nos ensaios de controle;  $\mu G_{teste}$  é o índice de germinação médio dos ensaios com material de teste;  $\mu PPU_{controle}$  é o peso unitário (de uma planta) médio registado no controle; e  $\mu PPU_{teste}$  é o peso unitário médio registado dos ensaios com material de teste.





## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos materiais de estudo

Os materiais estudados neste trabalho foram caracterizados para diversos parâmetros físico-químicos, no sentido de obter informação que permita compreender e interpretar o seu comportamento nos ensaios realizados subsequentemente. Nos quadros 5.1, 5.2 e 5.3 encontram-se caracterizadas as amostras de couro, os materiais de referência (celulose e amido) e os inóculos e substratos (resíduos), respectivamente.

**Quadro 5.1** – Caracterização físico-química das amostras de couro

Parâmetro		Amostra				
		A <sub>11</sub>	A <sub>15</sub>	A <sub>20</sub>	A <sub>21</sub>	A <sub>23</sub>
ST (%)		85.2	90.7	86.6	84.4	92.8
SV (% ps)		99.5	99.2	97.7	99.9	99.8
pH		4.50	3.30	3.84	3.70	3.93
CE (μS/cm)		750	412	353	223	327
AE (% ps)	N	12.1	11.6	12.3	12.5	14.0
	C	47.4	45.3	49.9	48.8	48.8
	H	7.5	6.7	6.9	6.8	6.9
	S	ND	ND	1.2	1.6	1.0
C/N		3.9	3.9	4.1	3.9	3.5
Metais pesados (mg/kg)	Cd	ND	ND	ND	ND	ND
	Cr	28.5±1.5	18.0±5.0	11.5±2.0	22.6±2.1	6.4± 1.7
	Cu	ND	2.0±2.0	5.7±0.2	5.5±1.0	33.0±8.4
	Ni	ND	ND	7.7±1.1	17.3±1.5	5.2±ND
	Pb	ND	ND	ND	ND	ND
	Zn	14.1±1.6	13.3±4.0	10.2±0.9	5.9±3.6	8.6±2.1

**Quadro 5.2** – Caracterização físico-química dos materiais de referência

Amostra	ST (%)	SV (% ps)	pH	CE (μS.cm <sup>-1</sup> )	AE (% ps)				C/N
					N	C	H	S	
Celulose	88.2	99.7	–	–	–	45.9	7.1	ND	–
Amido	88.4	99.7	–	–	1.5	43.0	6.9	ND	28.7

**Quadro 5.3** – Caracterização físico-química dos inóculos e substratos

Parâmetro	Inóculos			Substratos	
	Inóculo	CCA	CCB	RCA	RCB
ST (%)	78.4	62.4	71.8	73.4	46.4
SV (% ps)	53.8	34.8	54.8	43.8	76.7
pH	8.63	8.64	8.57	7.48	7.31
CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	2791	1334	2640	1729	2413
AE (% ps)	N	2.4	2.5	–	–
	C	27.3	27.3	–	–
	H	3.0	2.8	–	–
	S	ND	ND	–	–
C/N	11.6	20.6	11.4	–	–

Da análise dos resultados apresentados percebe-se que as amostras de couro apresentam teores de humidade entre 10% e 15%, para uma constituição em peso seco que se compõe quase totalmente de matéria orgânica, com o teor de sólidos voláteis em cerca de 99%. Os materiais de referência apresentam humidades na ordem dos 12%, com uma constituição em matéria orgânica também situada nos 99%. Os inóculos possuem teores de humidade entre 30% e 40%, com a constituição de sólidos voláteis a variar entre 34% e 54%. Os substratos apresentam resultados díspares nos parâmetros analisados, com teores de humidade entre os 30% e os 55% e teores de sólidos voláteis entre 43% e 77%.

O pH das amostras de couro situa-se numa gama ácida, entre 3.30 e 4.50, sendo o resultado do seu processo de fabrico (comunicação pessoal da Eng<sup>a</sup> Teresa Salgueiro, 3 de Outubro de 2013). A condutividade eléctrica das mesmas apresenta uma maior variabilidade com valores entre 223 e 750  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Relativamente aos inóculos os valores de pH situam-se numa gama alcalina, típica para compostos estabilizados, com a condutividade eléctrica a variar entre 1334 e 2791  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Os substratos apresentam valores de pH neutros, ligeiramente inferiores aos valores dos compostos, como seria esperado, e as condutividades situam-se na mesma ordem de grandeza que os respectivos compostos.

A análise elementar revelou que as amostras de couro apresentam uma constituição semelhante, com teores de azoto e carbono na ordem dos 12% e 48% respectivamente, o que lhes confere uma relação C/N baixa (3.5 – 4.1). Os materiais de referência diferem sobretudo na constituição em azoto, permitindo que o amido apresente uma razão C/N de 28.7 enquanto a celulose não apresenta teores de azoto na sua composição. Nos inóculos utilizados a maior discrepância também se verifica na constituição em azoto, que é superior e semelhante (2.4% e 2.5%) nos que provêm da CVO<sub>B</sub> face ao da CVO<sub>A</sub> (1.0%), como resultado a relação C/N dos primeiros é substancialmente inferior (11.6 e 11.4) à do último (20.6).

Os teores de metais pesados sofrem alguma variação entre as amostras de couro, notando-se um decréscimo generalizado dos teores de Crómio (Cr) e Zinco (Zn), e um incremento nos teores de Cobre (Cu), da amostra mais antiga (A<sub>11</sub>) para a mais recente (A<sub>23</sub>). Estas diferenças eram esperadas dado que o processo de produção das amostras foi sofrendo alterações ao longo do desenvolvimento das mesmas.

Daqui conclui-se que as amostras de couro e os materiais de referência apresentam maior potencial para se biodegradar, dada a sua constituição em matéria orgânica. Tanto a celulose, como o amido, apresentam características que as tornam padrões de referência adequados para utilização nos ensaios de biodegradabilidade, nomeadamente o seu teor em sólidos voláteis e de carbono. No entanto, como Haug (1993) salienta, a biodegradabilidade de um material não depende somente do seu teor em matéria orgânica, mas também da susceptibilidade da mesma ao ataque microbiológico. No caso da celulose, a sua susceptibilidade é baixa devido à sua elevada estabilidade estrutural e dificuldade de hidrólise, sendo, inclusivamente, um dos compostos que geralmente persiste até ao final do processo de compostagem (em conjunto com as hemiceluloses e a lenhina) (Kehren, 1981 citado por Silveira, 1987; Haug, 1993).

Um dado digno de relevo relativamente às concentrações de metais pesados é o facto de estarem consideravelmente abaixo dos limites estabelecidos na norma EN 13432:2000 (sub-capítulo 2.2.3., quadro 2.9). Desta forma, todas as amostras de couro cumprem o primeiro requisito para a verificação da sua compostabilidade.

## **5.2. Ensaios preliminares**

### **5.2.1. Estabelecimento do período de teste**

Num reactor tipo *batch*, onde se insere o sistema desenvolvido para os ensaios à escala laboratorial do presente estudo, a actividade microbiológica pode ser avaliada em função do consumo de oxigénio ou da produção de CO<sub>2</sub> (sub-capítulo 2.2.3.). Esta avaliação é realizada tanto em termos absolutos (registo de um valor máximo ou mínimo), como de forma contínua, o que permite caracterizar o comportamento típico da degradação de substratos nestes sistemas.

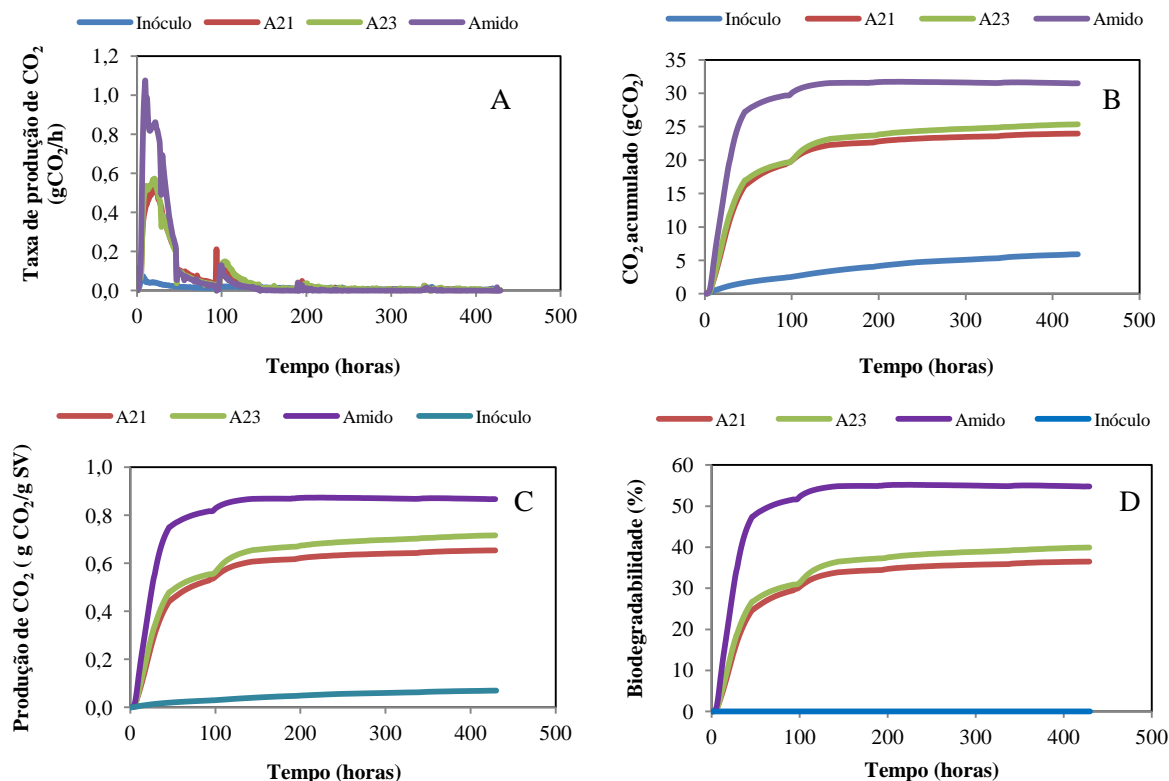
O processo inicia-se com a fase de latência onde a actividade é reduzida, uma vez que os microrganismos se estão a adaptar às condições ambientais. Seguidamente a actividade evolui de forma exponencial, fruto da decomposição dos compostos facilmente biodegradáveis, eventualmente atingindo um pico máximo. Morisaki *et al.* (1989) e Liang *et al.* (2003) observaram, em ensaios de compostagem à escala laboratorial, que o pico de actividade microbiológica variava, com a quantidade de substrato a degradar e a temperatura do meio, entre o segundo e quarto dias de ensaio. Tendencialmente, a actividade diminui após este máximo, resultado da redução do substrato facilmente decomponível, estabilizando em valores sucessivamente mais baixos até se tornar constante, na fase final de respiração endógena (Lassaridi e Stentiford, 1998).

O ensaio de biodegradabilidade EbioA 1 foi realizado com o objectivo de definir um período de teste que permitisse caracterizar o comportamento dos substratos, em condições de compostagem controladas, tal como definido na norma ISO 14855-1:2005. Os aspectos mais relevantes que se pretendeu observar foram a evolução da taxa de produção de CO<sub>2</sub> (g/h) e respectiva produção acumulada, no sentido de tentar prever os picos de actividade biológica, bem como as variações em termos de necessidade de caudal de ar e humidade. Estes dados foram importantes porque permitiram estabelecer a frequência e intervalo dos revolvimentos e os momentos para reduzir ou incrementar o caudal de ar, optimizando o controlo dos ensaios subsequentes.

Foram realizadas quatro misturas: Inóculo, A<sub>21</sub> (Inóculo + amostra A<sub>21</sub>), A<sub>23</sub> (Inóculo + amostra A<sub>23</sub>) e Amido (Inóculo + material de referência Amido). As proporções das misturas foram de 5:1, com 175 g

ps de Inóculo para 35g ps dos restantes materiais e correcção de humidade a 50%. Em anexo, nos quadros A.1 e A.2, são apresentadas a preparação das misturas e as suas características físico-químicas, respectivamente. Na figura 5.1 é possível observar a taxa horária de produção, a produção acumulada e a produção acumulada, sobre os sólidos voláteis, de CO<sub>2</sub>, bem como a curva da biodegradabilidade, do ensaio EbioA1.

A expressão dos resultados é feita com as médias dos reactores individuais, quando as diferenças de produção final entre cada reactor do mesmo grupo de teste não excede 20% (Pagga *et al.*, 1995; ISO 14855-1:2005), facto que sempre se observou.



**Figura 5.1** – Taxa de produção (A) e produção acumulada de CO<sub>2</sub> (B), produção acumulada de CO<sub>2</sub> sobre os SV (C) e biodegradabilidade (D) no ensaio preliminar EbioA 1

As curvas apresentadas na figura 5.1 incorporam o desconto da produção de CO<sub>2</sub> do controlo (Inóculo), permitindo a comparação directa do comportamento individual dos materiais testados. Com uma produção de 5.9 gCO<sub>2</sub>, correspondendo a 70 mgCO<sub>2</sub>/gSV, constata-se que o inóculo é suficientemente estável e assim, segundo a norma ISO 14855-1:2005, o ensaio é válido.

A evolução da taxa de produção de dióxido de carbono (A) evidencia o comportamento descrito por Morisaki *et al.* (1989) e Liang *et al.* (2003). Verifica-se o pico máximo de actividade entre 8 a 10 horas após o início do ensaio, e a respectiva diminuição ao longo do mesmo. Os picos periódicos que se registam devem-se às operações de revolvimento e correcção de humidade, que se dão imediatamente após um decréscimo acentuado da curva.

A função da produção acumulada de CO<sub>2</sub> (B) apresenta o comportamento esperado, demonstrado uma clara distinção das três fases típicas dos processos de degradação biológica. A fase de latência com

uma duração entre 3 e 5 horas, seguida do crescimento acentuado, indicando o período de degradação intensa. Decorridas 50 horas de ensaio observa-se uma inflexão pronunciada, correspondente ao decréscimo acentuado verificado na curva da taxa horária (A), também neste período. A diminuição progressiva da taxa de produção é também observada no estabelecimento da fase *plateau*: a partir das 300 horas de ensaio a produção acumulada de dióxido de carbono tende a estabilizar, no caso do material de referência (Amido) esta evidência ocorre a cerca de 200 horas de ensaio.

A taxa de produção de CO<sub>2</sub> é mais intensa nas primeiras 50 horas de ensaio, com máximos de 1.1 gCO<sub>2</sub>/h (Amido), 0.6 gCO<sub>2</sub>/h (A<sub>23</sub>) e 0.5 gCO<sub>2</sub>/h (A<sub>21</sub>), noutra perspectiva, a produção acumulada de CO<sub>2</sub>, em igual período, representa 93%, 75% e 77% das produções totais de Amido, A<sub>23</sub> e A<sub>21</sub>, respectivamente. Com taxas de produção máximas de 0.02 gCO<sub>2</sub>/h (Amido), 0.04 gCO<sub>2</sub>/h (A<sub>23</sub>) e 0.02 gCO<sub>2</sub>/h (A<sub>21</sub>), e produções acumuladas que correspondem a 0.7%, 6.2% e 5.0% das produções totais de Amido, A<sub>23</sub> e A<sub>21</sub>, respectivamente, o período compreendido entre as 200 horas e o final do ensaio é claramente uma fase de estabilização.

O período de teste definido permitiu observar o desenvolvimento das fases típicas dos processos biológicos num sistema *batch*, com especial destaque para o estabelecimento da fase *plateau*. Permitiu também registar níveis de biodegradabilidade entre os 35% e 55%, expressa em ordem à produção máxima teórica de CO<sub>2</sub> (ThCO<sub>2</sub>), o que para 17 dias de ensaio é significativo.

Os valores de biodegradabilidade observados assemelham-se aos resultados obtidos num estudo sobre a biodegradabilidade das mesmas amostras, com base no consumo de O<sub>2</sub> em meio aquoso, onde se regista 15% (A<sub>21</sub>), 15% (A<sub>23</sub>) e 62% (Amido) ao cabo de 7 dias de ensaio (Ferro, 2013). Limitando os valores do ensaio EbioA 1 ao mesmo período obtêm-se: 34% (A<sub>21</sub>), 37% (A<sub>23</sub>) e 55% (Amido). De facto, o comportamento das amostras parece consistente, apesar de uma ligeira discrepância na biodegradabilidade das amostras A<sub>21</sub> e A<sub>23</sub>, que, de qualquer modo, se mantém da mesma ordem de grandeza.

As diferenças na metodologia e condições de ensaio entre o estudo de Ferro (2013) e o presente estudo não permitem uma extrapolação directa dos resultados, podendo, inclusivamente explicar as discrepâncias verificadas, pelo que a comparação serviria apenas para atestar a consistência do comportamento dos materiais quanto à sua biodegradabilidade. Ferro (2013) observa também que a metodologia aplicada possui algumas limitações físicas, nomeadamente a capacidade volúmica dos rectores, ou seja, a biodegradabilidade das amostras está limitada, não ao seu consumo máximo teórico de O<sub>2</sub>, mas à quantidade deste no meio.

Em suma, os resultados extraídos do ensaio EbioA 1 indicam que os ensaios podem decorrer em períodos de teste semelhantes, até um limite mínimo de 8 dias (onde se verifica a actividade biológica mais significativa). Preferencialmente, os ensaios devem decorrer num período suficientemente longo para permitir o estabelecimento da fase *plateau*.

### **5.2.2. Adequabilidade do material de referência**

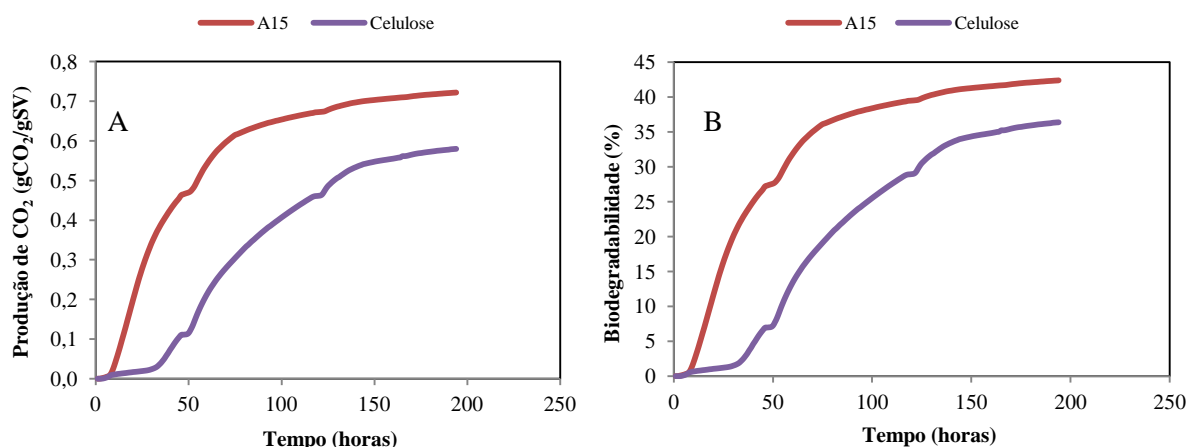
A adequabilidade do material de referência que as normas EN 13432:2000 e ISO 14855-1:2005 propõem – celulose de alta qualidade para cromatografia fina tipo *Avicel* (Celulose) – e uma adaptação

introduzida no âmbito do presente estudo – Amido – foi estudada nos ensaios EbioA 2 e EbioA 1, respectivamente.

Outros investigadores (Bertazzo *et al.*, 2012) estudaram a biodegradabilidade do couro sem tratamento, num ensaio adaptado da norma ASTM D 5209-92 referente aos materiais poliméricos, em meio aquoso, que também aponta a celulose como material de referência. Neste estudo, porém, o colagénio foi escolhido como padrão de referência, uma vez que é o principal constituinte da pele (couro). Este precedente, aliado à disponibilidade e facilidade de obtenção, bem como as características físico-químicas, do Amido (na forma de farinha de arroz), motivaram a selecção deste material para averiguar a sua adequabilidade como material de referência nos ensaios de biodegradabilidade.

A evolução da produção acumulada de CO<sub>2</sub> sobre os sólidos voláteis, bem como da biodegradabilidade, foram os indicadores observados na comparação entre a celulose e o Amido nos ensaios EbioA 1 e 2, que se encontram na figura 5.2.

Foram realizadas três misturas: Inóculo, A<sub>15</sub> (Inóculo + amostra A<sub>15</sub>) e Celulose (Inóculo + material de referência Celulose). As proporções das misturas foram de 5:1, com 175 g ps de Inóculo para 35g ps dos restantes materiais e correcção de humidade a 50%. Em anexo, quadros A.3 e A.4, são apresentadas a preparação das misturas e as suas características físico-químicas, respectivamente.



**Figura 5.2** – Produção acumulada de CO<sub>2</sub> sobre os SV (A) e biodegradabilidade (B) no ensaio EbioA 2

Os resultados apresentados na figura 5.2 reportam-se à produção de CO<sub>2</sub> e de biodegradabilidade com a contribuição do inóculo descontada, cuja produção total de CO<sub>2</sub> foi de 3.6 g, correspondente a 42 mgCO<sub>2</sub>/gSV (no limiar do requisito mínimo para a validação do ensaio, de acordo com a ISO 14855-1:2005).

Na interpretação da figura apresentada pode-se distinguir novamente as três fases características do comportamento dos sistemas biológicos. Apesar de ser um ensaio consideravelmente mais curto, compreendendo 194 horas de ensaio ( $\approx$  8 dias), permite observar o período de actividade biológica mais intensa e o início da fase *palteau*.

Numa primeira observação ao comportamento da celulose há que destacar a fase de latência, que visualmente percebe-se que é mais longa (cerca de 30 horas) que a da amostra A<sub>15</sub> (6 horas) e que o Amido ( $\approx$  3 horas, figura 5.1). Dado que as condições de ensaio se mantiveram, a explicação plausível para um período tão alongado de adaptação dos microrganismos prende-se necessariamente com as características bioquímicas da celulose. Esta evidência está de acordo com as observações de Kehren (1981) (citado por Silveira, 1987) e Haug (1993), já que é uma clara indicação da menor disponibilidade das facções biodegradáveis constituintes da celulose. Ferro (2013) observou o mesmo comportamento com a celulose e o Amido, o que reforça a tese de que a causa do abrandamento estará na celulose, já que a metodologia aplicada por esta autora é notoriamente diferente daquela aqui apresentada.

Após a fase inicial pode constatar-se uma produção intensa de CO<sub>2</sub> no período compreendido entre as 5 e as 60 horas (A<sub>15</sub>) e entre as 30 e as 120 horas (celulose), com taxas de produção máximas de 0.6 gCO<sub>2</sub>/h e 1.1 gCO<sub>2</sub>/h respectivamente. Em termos de produção acumulada, da totalidade do dióxido de carbono medido, 93% (A<sub>15</sub>) e 75% (celulose) foi produzido no período compreendido entre as 0 e as 120 horas. A fase de estabilização parece começar aproximadamente às 150 horas de ensaio, uma vez que as produções acumuladas de CO<sub>2</sub> neste período (150 horas até ao final do ensaio) são A<sub>15</sub> = 3% e Celulose = 6% pelo que se trata claramente de uma fase *plateau*.

A adequabilidade de um material de referência tem que ver tanto com o seu comportamento, como com a sua biodegradabilidade inerente. Para ser considerado um material de referência adequado, o material deverá ter um comportamento consistente, com resultados expectáveis, permitindo validar os resultados dos ensaios e despistar efeitos de toxicidade associados a outros factores que não o material de teste. O Amido apresenta todas estas características de forma mais evidente que a celulose. Para além de apresentar uma biodegradabilidade superior ao material de estudo, constituindo um verdadeiro padrão de referência, a duração das diferentes fases do processo de degradação é também semelhante à verificada para as amostras de couro. O que indica que os microrganismos se adaptam de forma rápida e sem grandes diferenças ao Amido e às amostras de couro.

Comparando a celulose directamente com o Amido, pode observar-se que a biodegradabilidade final é de 36% (celulose) e 55% (Amido) para o período total do ensaio EbioA 2 (194 horas). Ferro (2013) registou valores de biodegradabilidade de 62% para o Amido e 57% para a celulose, mais uma vez reforçando a maior adequabilidade do Amido face à celulose.

Bertazzo *et al.* (2012) obtiveram valores de biodegradabilidade superiores a 70% para colagénio puro em meio aquoso, para 20 dias de ensaio, o que aponta para a necessidade de estudar este material face ao Amido, no sentido de otimizar o processo de avaliação e certificação da biodegradabilidade.

### **5.3. Ensaio de biodegradabilidade**

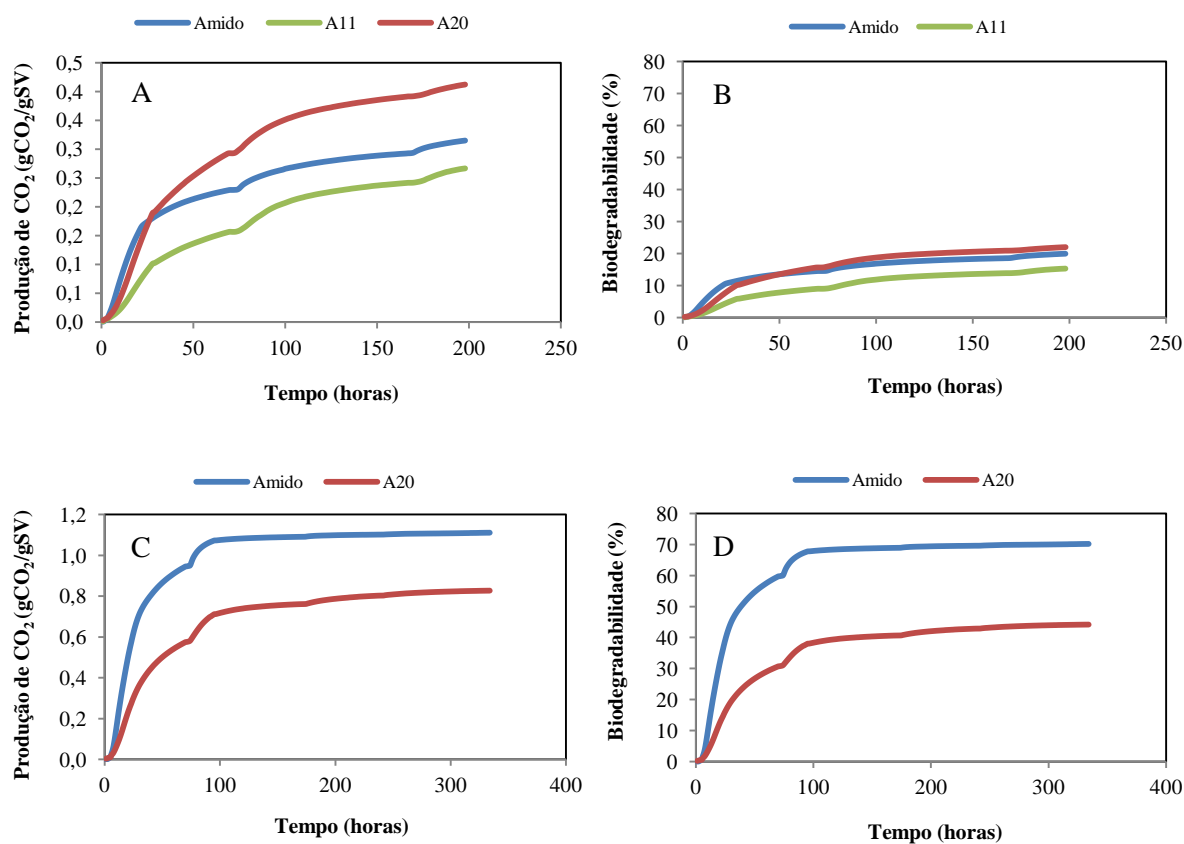
#### **5.3.1. Biodegradabilidade inerente do couro**

A biodegradabilidade inerente do couro foi estudada nos ensaios EbioA 3 e 4, adoptando o procedimento de teste descrito na norma ISO 14855-1:2005, com as adaptações práticas testadas nos ensaios preliminares. No entanto, há que destacar o facto destes ensaios servirem, simultaneamente, para a caracterização do potencial de biodegradabilidade do couro (expresso em gCO<sub>2</sub>/gps) antes de

ser sujeito ao processo de compostagem à escala real. Este é um parâmetro base para o método alternativo de avaliação da biodegradabilidade (à escala real) desenvolvido na presente dissertação.

Pagga *et al.* (1995) referem que a avaliação da biodegradabilidade através da medição da produção de dióxido de carbono é um método fiável, uma vez que a conversão de carbono em CO<sub>2</sub> é um indicador inequívoco da actividade biológica. A facilidade de medição e reprodutibilidade do método são outros pontos fortes destacados pelos mesmos autores. A interpretação dos resultados é tanto mais significativa quanto maior o período de teste, mas o estabelecimento de uma fase *plateau* constante é um indicador de que a produção de CO<sub>2</sub> a verificar-se posteriormente, não deverá ser significativa. Neste sentido, a norma EN 13432:2000, que inclui a norma ISO 14855-1:2005, permite avaliar os resultados de biodegradabilidade do material de estudo em relação ao material de referência quando se verifique uma fase *plateau* em ambos os materiais.

Relativamente aos ensaios, foram realizadas diferentes misturas, com destaque para os inóculos, que, em virtude do método alternativo referido anteriormente, provêm de diferentes fontes e são iguais aos usados nos ensaios à escala real (EbioB 1 e 2). Para o ensaio EbioA 3 foram testados um inóculo proveniente da CVO<sub>A</sub> (CCA), amostras de couro A<sub>11</sub> e A<sub>20</sub>, e Amido. O ensaio EbioA 4 contou com o inóculo da CVO<sub>B</sub> (CCB), amostra de couro A<sub>20</sub> e Amido. A preparação e caracterização das misturas do ensaio EbioA 3 são apresentadas em anexo no quadro A.5 e A.6, e do ensaio EbioA 4 nos quadros A.7 e A.8, respectivamente. Na figura 5.3 são apresentadas as curvas de produção de CO<sub>2</sub> sobre os sólidos voláteis e de biodegradabilidade dos ensaios EbioA 3 e 4.



**Figura 5.3** – Produção acumulada de CO<sub>2</sub> sobre os SV no ensaio EbioA 3(A) e EbioA 4 (C) e biodegradabilidade nos ensaios EbioA 3 (B) e EbioA 4 (D)



Na figura 5.3 apresenta-se o comportamento das amostras  $A_{11}$  e  $A_{20}$ , bem como o material de referência Amido, sujeitas a condições aeróbias de compostagem controladas. Expressas de forma semelhante às figuras 5.1 e 5.2, as curvas apresentam já o desconto da contribuição do controlo, cujas produções finais são de 3.2 gCO<sub>2</sub> (CCA) e 8.7 gCO<sub>2</sub> (CCB), correspondendo a 53 mgCO<sub>2</sub>/gSV e 159 mgCO<sub>2</sub>/gSV, respectivamente. O inóculo CCA apresenta-se estável e dentro dos parâmetros de validação da ISO 14855-1:2005 – [50 mgCO<sub>2</sub>/gSV; 150 mgCO<sub>2</sub>/gSV] – enquanto que o inóculo CCB se encontra ligeiramente ( $\approx 1\%$ ) acima do limite, pelo que ambos os ensaios foram considerados válidos neste aspecto.

O ensaio EbioA 4 apresenta o comportamento esperado, tendo já sido observado de forma semelhante no ensaio EbioA 1. A fase de latência é de cerca de 8.5 horas para o Amido e 12 horas para a amostra  $A_{20}$ , verificando-se uma actividade mais intensa nas primeiras 100 horas de ensaio com produções de CO<sub>2</sub> correspondentes a 97% (Amido) e 87% ( $A_{20}$ ) dos respectivos totais. As inflexões nas curvas que ocorrem entre 70 a 80 horas de ensaio parecem ser o surgimento de uma nova população microbiológica. Esta evidência surge na curva das taxas de produção com um segundo máximo a ocorrer às 76 horas para o Amido e às 77 horas para  $A_{20}$ .

A fase *plateau* parece estabelecer-se de forma mais perceptível na curva do Amido, sobretudo considerando que a produção de CO<sub>2</sub> nas últimas 130 horas de ensaio é 1.1% do total produzido. No caso da amostra  $A_{20}$  esta produção representa 4.8% do total, indicando que se encontra também a tender para a fase de estabilização, ainda que com algum potencial para produzir CO<sub>2</sub>.

As produções finais de CO<sub>2</sub> no ensaio EbioA 4 são de 38.6 gCO<sub>2</sub> e 26.5 gCO<sub>2</sub>, correspondendo a 70% e 44% de biodegradabilidade para o Amido e  $A_{20}$ , respectivamente. Estes resultados reforçam a validade do ensaio, cumprindo-se o requisito de biodegradação de 70% do material de referência após 45 dias de ensaio.

O ensaio EbioA 3 (A e B) tem um comportamento típico observando a evolução das curvas de produção de dióxido de carbono e de biodegradabilidade. Com fases de latência de 6 (Amido), 11 ( $A_{11}$ ) e 10 horas ( $A_{20}$ ), encontram-se na mesma ordem de grandeza verificada no ensaio EbioA 4, e dado que as condições de ensaio são semelhantes, exceptuando o inóculo, este comportamento era esperado.

A fase de degradação intensiva ocorre durante quase todo o tempo de ensaio, embora a taxas diferentes. É notória a quebra no declive das curvas por volta das 20 horas de ensaio e novamente por volta das 65 horas. Analisando as taxas de produção constata-se que as inflexões observadas correspondem aos picos mínimos seguidos de imediato pelos picos máximos, indicando os momentos em que se realizou os revolvimentos do material, podendo também ser indicativo do surgimento de novas populações microbiológicas (caso dos picos máximos).

No ensaio EbioA 3 não se observa o estabelecimento da fase de estabilização, pelo menos da mesma forma que se observa em EbioA 4. Ainda assim a produção de CO<sub>2</sub> a 100 horas do fim do ensaio (50% do tempo de ensaio decorrido) representa 84%, 77% e 85% da produção final de CO<sub>2</sub> do Amido,  $A_{11}$  e  $A_{20}$ , respectivamente.

No ensaio EbioA 3 verifica-se uma ocorrência incomum, relativamente às produções de CO<sub>2</sub> e respectivo grau de biodegradação, com a amostra A<sub>20</sub> a apresentar uma biodegradabilidade final de 22%, o Amido com 20% e a A<sub>11</sub> com 15%. Em nenhum ensaio anterior ou posterior, excluindo o EbioA 2 (com celulose como material de referência) se observou uma amostra de material de estudo com biodegradabilidade superior ao material de referência.

Este comportamento pode levantar questões quanto ao inóculo utilizado. Na verdade, também as amostras A<sub>11</sub> e A<sub>20</sub> são testadas pela primeira vez, no entanto, a amostra A<sub>20</sub> comporta-se conforme esperado no ensaio EbioA 4, com o inóculo CCB. Ao analisar os quadros A.I.6 e A.I.8 (anexo I) percebe-se que o inóculo CCA e, por extensão, a mistura com Amido, apresentam as razões C/N mais próximas das gamas recomendadas para os processos de compostagem (Rynk *et al.*, 1992; Haug, 1993).

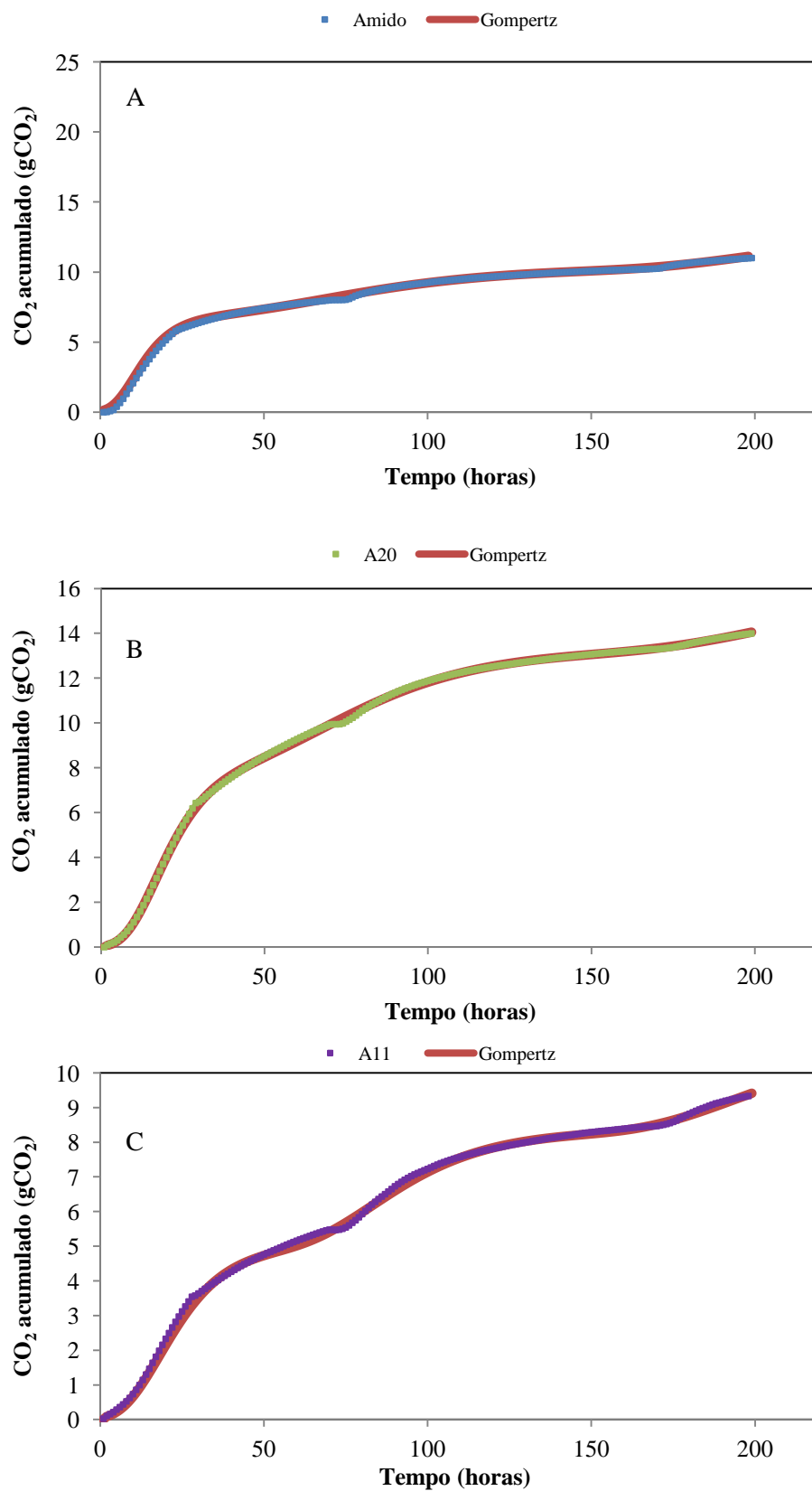
Por outro lado, a produção de dióxido de carbono do CCA foi relativamente baixa, isto associado ao facto de provir de um processo de compostagem somente de resíduos verdes, pode levantar questões quanto à especificidade do inóculo. O inóculo CCB provém de um processo de compostagem de RSU com recolha selectiva, permitindo, à partida, maior heterogeneidade microbiana. Autores como Golueke *et al.* (1993) e Haug (1993) salientam a importância da heterogeneidade do inóculo no sucesso da compostagem.

A evolução das curvas das amostras de couro, no entanto, apresentam resultados que seriam esperados, com a amostra A<sub>20</sub> a possuir um nível de biodegradabilidade nitidamente superior à A<sub>11</sub>, em concordância com as observações de Ferro (2013). Esta evidência suporta a ideia de que o inóculo não será o único factor, ou pelo menos o mais influente, no abrandamento do processo de degradação. E mais, sendo um problema exclusivo do inóculo, seria esperado que afectasse de igual forma todos os materiais testados.

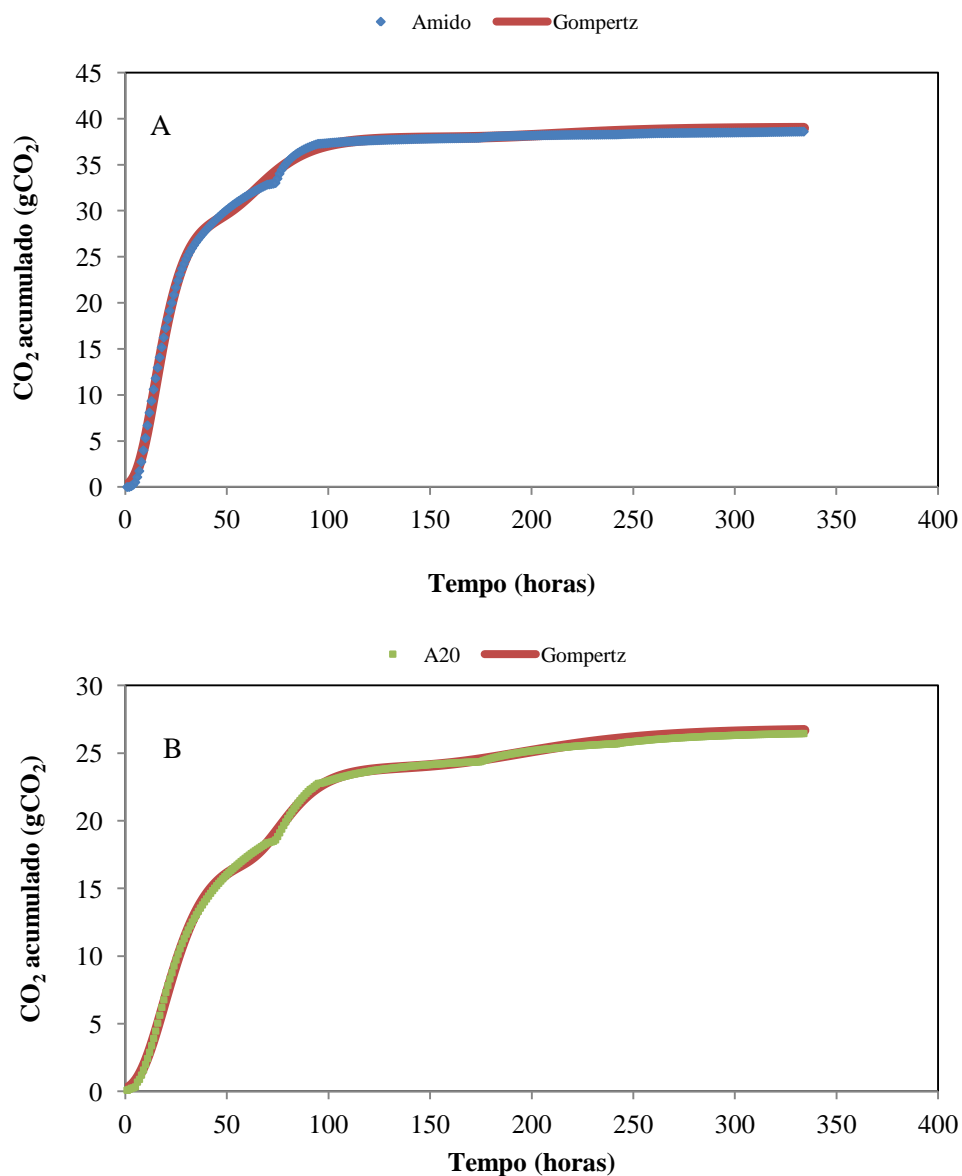
Assim, os problemas que poderão ter existido, localizados nos reactores com a mistura CCA+Amido, podem dever-se a factores como o arejamento deficiente ou em excesso, carência de água do material (que aliás se verificou sempre muito seco quando se revolia os reactores), deficiente homogeneização do material ou um inóculo demasiado estável e/ou homogéneo.

A avaliação da biodegradabilidade última dos resultados obtidos nos ensaios EbioA 3 e 4, foi feita com base na aplicação do modelo de Gompertz, que foi aplicado com sucesso noutros estudos (Silveira, 1999; Ferro, 2013). O ajuste do modelo aos dados experimentais teve em conta o pressuposto de que a evolução das curvas de produção de CO<sub>2</sub> é caracterizada pela existência de 3 populações distintas. Silveira (1999) estudou a dinâmica populacional da compostagem com a aplicação deste modelo, num sistema semelhante ao do presente estudo, onde comparou os resultados de produção de CO<sub>2</sub>, modelando-os pressupondo a existência de 3 e 4 populações microbianas, concluindo que a melhoria no ajuste, obtida com o incremento de uma população, não justificava o acréscimo de incerteza na interpretação dos seus resultados.

Nas figuras 5.4 (EbioA 3) e 5.5 (EbioA 4) encontram-se os dados experimentais e o respectivo ajuste do modelo de Gompertz para os ensaios de verificação da biodegradabilidade última do couro.



**Figura 5.4** – Ajuste do modelo de Gompertz às curvas de produção acumulada de CO<sub>2</sub> do Amido (A), amostra A<sub>20</sub> (B) e amostra A<sub>11</sub> (C) do ensaio EbioA 3



**Figura 5.5** – Ajuste do modelo de Gompertz às curvas de produção acumulada de  $\text{CO}_2$  do Amido (A) e da amostra A<sub>20</sub> (B) no ensaio EbioA 4

A apreciação visual das figuras 5.4 e 5.5 permite perceber que o modelo de Gompertz é consistente no ajuste aos dados experimentais e, mais importante, que o pressuposto das 3 populações existentes se demonstra coerente em todos os grupos de resultados. O aspecto visual das curvas parece reforçar as observações de Silveira (1999) e Ferro (2013), no que respeita à capacidade do modelo em descrever as curvas sigmoidais, características da evolução da produção de  $\text{CO}_2$  em sistemas de compostagem como o que é apresentado no estudo.

O quadro 5.4 sintetiza as estimativas para os níveis de biodegradação das amostras e substrato de referência num período de 45 dias.

**Quadro 5.4** – Resultados modelados para previsão da biodegradabilidade do material de estudo

Ensaio	Amostra	Dados experimentais		Modelo de Gompertz			
		Produção (gCO <sub>2</sub> )	Bio (%)	Produção (gCO <sub>2</sub> )		Bio (%)	
				Tempo ensaio	45 d	Tempo ensaio	45 d
EbioA 3	A <sub>11</sub>	9.3	15	9.4	10.8	15	18
	A <sub>20</sub>	14.0	22	14.1	16.7	22	27
	Amido	11.0	20	11.1	13.1	20	24
EbioA 4	A <sub>20</sub>	26.5	44	26.7	26.8	45	45
	Amido	38.6	70	39.0	39.0	71	71

A biodegradação estimada para os 45 dias permitiu perceber que nenhuma das amostras de couro atinge os 90% de biodegradação exigível pela norma EN 13432:2000. Permite também perceber que os resultados do ensaio EbioA 3 não poderão ser validados, uma vez que o material de referência não atinge os 70% de biodegradabilidade. O modelo indica que as amostras A<sub>11</sub> e A<sub>20</sub> atingiriam, ao cabo de 45 dias, níveis de biodegradação de 18% e 26%, respectivamente. A comparação com o material de referência do seu ensaio é desnecessária, uma vez que o mesmo não apresentou um comportamento coerente com a sua função, como discutido anteriormente.

Os dados apontam para que a fase de estabilização observada no ensaio EbioA 4 se prolongue, sem grandes alterações a nível de actividade biológica, ao longo do tempo. Desta forma, estão preenchidos os requisitos para comparar a biodegradação das amostras com o seu padrão de referência, uma vez que o mesmo atinge mais de 70% de biodegradação em 45 dias de ensaio. A amostra A<sub>20</sub> apresenta assim 63% de biodegradabilidade quando comparada com o Amido.

Os resultados obtidos com o modelo de Gompertz, ou qualquer outro modelo matemático, têm um grau de incerteza associado e devem ser considerados com reserva. A certificação da biodegradabilidade das amostras de couro através deste procedimento, com ensaio de respirometria com 1/3 da duração mínima exigida e posterior modelação, só deverá ser possível após a calibração do modelo para acompanhar um ensaio completo de 45 dias. E simultaneamente que se caracterize o comportamento das amostras num teste com a duração exigida.

Recuperando as normas DIN V 54900-2 e ASTM D 6400 (sub-capítulo 2.2.3), estas contêm uma cláusula que se refere a diferentes níveis de avaliação da biodegradabilidade com base na constituição do material: para materiais plásticos do tipo homopolímeros (constituídos pelo mesmo monómero) o nível exigido de biodegradação é de 60%, já para os copolímeros é de 90%, isto em relação a um material de referência adequado. Com as devidas considerações, seria plausível estabelecer uma abordagem semelhante para o couro e outros materiais.

### 5.3.2. Biodegradabilidade do couro nos sistemas à escala real

A biodegradabilidade do couro foi testada nos sistemas de compostagem à escala real numa tentativa de criar um método alternativo ou suplementar aos ensaios à escala laboratorial e de desintegração. O objectivo é estudar a adequabilidade do material para ser tratado num sistema de compostagem com características reais.

O método baseia-se na realização de um balanço do potencial de biodegradação de um material sujeito ao processo de compostagem, medido em produção de CO<sub>2</sub> face aos sólidos totais (gCO<sub>2</sub>/gps). Fuentes (2012) estudou a degradação de sacos de plástico em sistemas de compostagem, propondo o balanço de peso seco, sólidos voláteis e carbono orgânico total para a sua quantificação. Os ensaios EbioB 1 e 2 estão descritos no sub-capítulo 4.4.3. e a sua caracterização global encontra-se nos quadros A.9 e A.10, na secção de anexos.

Após o final dos ensaios nas CVO<sub>A</sub> (EbioB 1) e CVO<sub>B</sub> (EbioB 2) as amostras foram recuperadas e processadas na FCT/UNL, obtendo os dados que se encontram nos quadros 5.5 e 5.6.

**Quadro 5.5** – Redução do peso seco das amostras no ensaio de biodegradabilidade à escala real EbioB 1

Amostra	Saco	Peso inicial		Peso final		RPS misturas			
		t.q. (kg)	seco (kg)	t.q. (kg)	seco (kg)	Por saco (kg)	Por saco (%)	Média (kg)	Média (%)
CCA	1	13.95	7.46	12.35	7.14	0.32	4.3	0.40	5
	2	12.95	7.46	12.20	7.00	0.46	6.2		
	3	12.95	7.46	12.50	7.04	0.42	5.6		
CCA + A <sub>11</sub>	4	15.10	8.50	12.45	7.24	1.26	14.8	1.48	17
	5	15.12	8.52	11.60	6.83	1.69	19.8		
	6	15.10	8.50	12.25	6.97	1.53	18.0		
	7	15.12	8.52	11.90	7.07	1.45	17.0		
CCA + A <sub>20</sub>	8	15.16	8.50	12.60	7.25	1.25	14.7	1.40	17
	9	15.15	8.50	11.90	6.86	1.65	19.4		
	10	15.16	8.51	12.40	7.06	1.45	17.0		
	11	15.17	8.51	12.50	7.25	1.26	14.8		

**Quadro 5.6** – Redução do peso seco das amostras no ensaio de biodegradabilidade à escala real EbioB 2

Amostra	Saco	Peso inicial		Peso final		RPS misturas			
		t.q. (kg)	seco (kg)	t.q. (kg)	seco (kg)	Por saco (kg)	Por saco (%)	Média (kg)	Média (%)
CCB	1	13.97	6.45	14.35	5.78	0.67	10.4	0.59	9
	2	13.97	6.45	13.10	5.94	0.51	7.9		
	3*	13.97	6.45	10.20	5.69	0.75	11.7		
CCB + A <sub>20</sub>	4	16.15	7.49	12.90	5.99	1.50	20.1	1.68	22
	5	16.15	7.49	10.80	6.09	1.40	18.7		
	6	16.15	7.49	12.90	5.35	2.13	28.5		
	7*	16.16	7.49	11.30	6.12	1.36	18.2		
	8*	16.15	7.49	8.75	6.39	1.10	14.7		

\*Amostras provenientes da segunda fase do processo – maturação

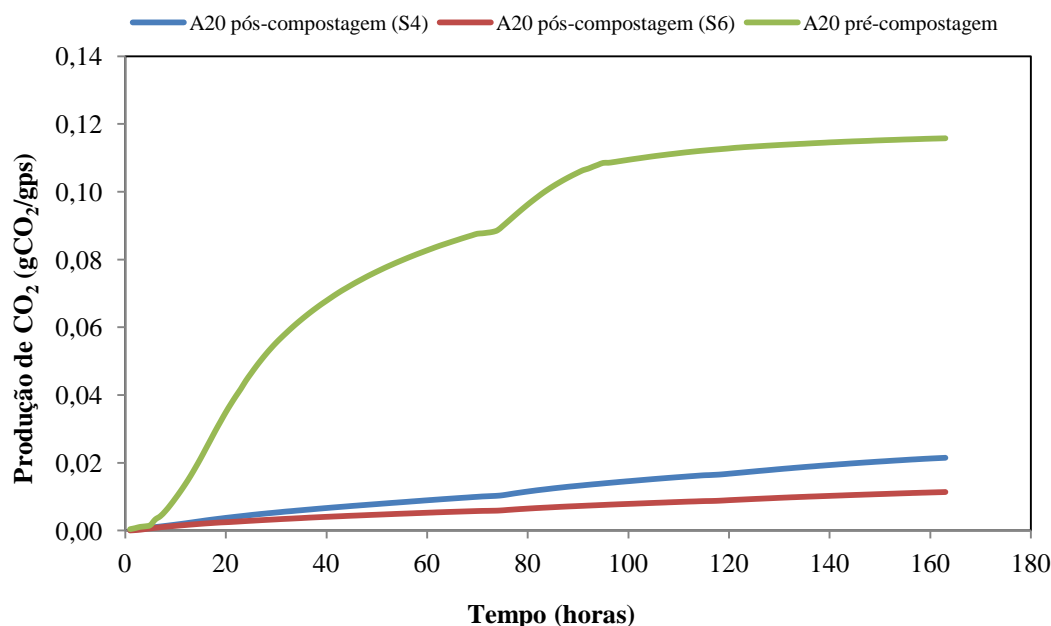
O balanço de massas, com base nos sólidos totais, pode ser utilizado para descrever o processo de compostagem e determinar a degradação dos substratos sujeitos ao mesmo. Tem a limitação de não permitir distinguir entre as fracções de degradação, caso o substrato se componha de uma mistura de materiais (Haug, 1993). Desta forma, o balanço de massas que se encontra nos quadros 5.5 e 5.6 permitiu avaliar o processo de compostagem dos ensaios EbioB 1 e 2, de uma forma prática.

É possível observar que houve uma degradação efectiva das misturas nos ensaios à escala real, que parece ter sido, no geral, ligeiramente mais intensa no ensaio EbioB 2. As diferenças dos processos de compostagem das respectivas CVO pode explicar as variações obtidas.

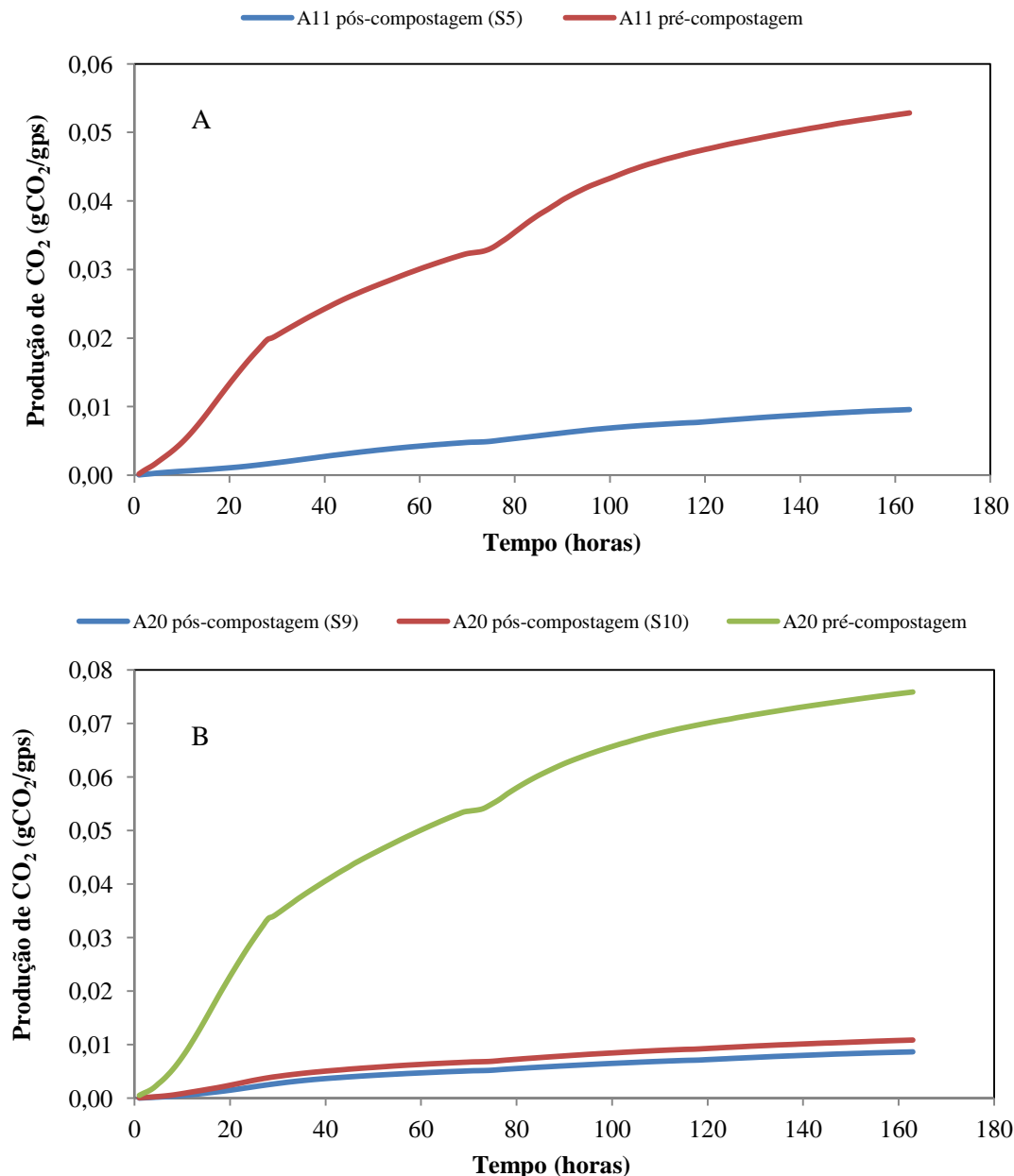
Embora não seja possível separar as perdas de peso seco para distinguir as contribuições das amostras de couro e dos inóculos, nota-se uma clara diferença entre os grupos de resultados correspondentes aos inóculos (controles) e os grupos correspondentes às misturas. Esta evidência indica que as amostras de couro foram efectivamente degradadas.

A avaliação dos resultados identificados como Saco 3, 7 e 8, do ensaio EbioB 2, não pode ser feita em termos de médias, com os restantes, tratando-se de amostras que foram sujeitas à última fase do processo de compostagem na CVO<sub>B</sub> – maturação. No entanto apresentam um comportamento semelhante, registando-se perdas de peso na mesma ordem de grandeza que os restantes dados.

As amostras foram então sujeitas a um ensaio para medição da produção de CO<sub>2</sub> (EbioA 5), para se poder comparar com os resultados obtidos da sua caracterização no tempo inicial (EbioA 3 e 4). A caracterização do ensaio encontra-se em anexo, no quadro A.11. Nas figuras 5.6 e 5.7 são apresentadas as curvas de produção de CO<sub>2</sub> relativamente à matéria seca das misturas (inóculo + amostra de couro, apesar da referência na legenda apresentar apenas a amostra), comparando o tempo pré e pós-compostagem.



**Figura 5.6** – Produção de CO<sub>2</sub> em relação ao peso seco da amostra A<sub>20</sub> nos momentos pré (EbioA 4) e pós-compostagem (EbioA 5)



**Figura 5.7** – Produção de CO<sub>2</sub> em relação ao peso seco da amostra A<sub>11</sub> (A) e A<sub>20</sub> (B) nos momentos pré (EbíA 3) e pós-compostagem (EbíA 5)

As figuras expressam visualmente a evolução do potencial de biodegradabilidade das misturas de inóculo+amostra. Este parâmetro, sendo expresso na forma de razão, permite comparar directamente os resultados dos diferentes momentos de teste.

As curvas correspondentes aos tempos finais têm associadas as referências S4 e S6 (figura 5.6), S5 (figura 5.7 A) e S9 e S10 (figura 5.7 B), que indicam o saco-amostra testado (ver quadros 5.5 e 5.6). Dada a capacidade limitada da instalação piloto (máximo de 10 reactores em simultâneo), e também por razões de logística e de coordenação com outras actividades experimentais que decorreram no mesmo período, só foi possível testar os sacos-amostra referidos no ensaio EbíA 5. A selecção das amostras foi realizada com base no balanço de massa, e como se pode verificar as amostras testadas



foram as que perderam mais peso. Só foi testado o saco 5 para a amostra  $A_{11}$  dado que esta não foi testada em ambos os ensaios à escala real. Assim, a obtenção de dados comparáveis entre os ensaios nas  $CVO_A$  e  $CVO_B$  seriam necessariamente da  $A_{20}$ , o que justifica o estudo de dois sacos-amostra de cada ensaio (EbioB 1 e 2).

Uma apreciação global permite perceber que no tempo pós-compostagem a produção de dióxido de carbono é bastante reduzida, reforçando os indícios apresentados no balanço de peso seco dos quadros 5.5 e 5.6, de onde se deduziu que os substratos em teste sofreram uma degradação efectiva em condições de compostagem. O quadro 5.7 apresenta as produções totais de dióxido de carbono, tendo em conta o peso seco de cada mistura nos sacos-amostra e a respectiva redução do potencial de biodegradabilidade (RPB).

**Quadro 5.7** – Produção de  $CO_2$  em relação ao peso seco das misturas nos momentos pré e pós-compostagem e respectiva redução do potencial de biodegradabilidade

Amostra	Produção de $CO_2$ ( $gCO_2$ )		RPB (%)
	Ti (EbioA 3 e 4)	Tf (EbioA 5)	
CCA+ $A_{11}$ (S5)	507.1	65.3	87
CCA+ $A_{20}$ (S9)	695.0	59.3	91
CCA+ $A_{20}$ (S10)	695.8	76.8	89
CCB+ $A_{20}$ (S4)	1334.6	128.4	90
CCB+ $A_{20}$ (S6)	1334.6	60.6	95

A RPB foi elevada (superior ou igual a 87%) em todas as amostras testadas, com a amostra  $A_{20}$  a apresentar uma redução superior à  $A_{11}$ , o que é suportado pelos ensaios EbioA 3 e 4, onde se verificou que a primeira é inerentemente mais biodegradável que a última. Nos resultados da  $CVO_B$  a RPB da  $A_{20}$  é ligeiramente mais elevada que nos da  $CVO_A$ , mas continua situada na mesma ordem de grandeza, pelo que os dados apresentam consistência.

A avaliação da adequabilidade do material para ser tratado num sistema de compostagem à escala real poderá beneficiar com a definição de uma escala de comparação relativa, que permita classificar o material com base na sua RPB. Uma vez que este parâmetro se baseia num método de respirometria, pela medição da produção de  $CO_2$ , poderá adoptar-se a escala referida por Cooper (s.d.) citando o projecto 99-PUM-3 (2002), com a expressão da produção de  $CO_2$  sobre os sólidos totais, em vez dos sólidos voláteis.

A avaliação da RPB pode ser feita de forma objectiva, definindo um limite mínimo para a verificação que se pretende (e.g. 90% de RPB), no entanto é necessária uma comprovação estatística para a definição deste limite. Assumindo 90% como o mínimo exigível, permite que a amostra  $A_{20}$  (S4, S6 e S9) seja considerada biodegradável. Um decréscimo de apenas 3% no nível mínimo a observar (87%) permite que todas as amostras sejam consideradas biodegradáveis à escala real.

O método descrito merece uma observação, pois embora seja denominado “ensaio de biodegradabilidade à escala real”, o que se determina com o mesmo é a variação do potencial de biodegradação. Este potencial traduz-se na capacidade do material para produzir  $CO_2$  num ambiente de compostagem controlado.

Em condições de compostagem à escala real não é possível controlar os factores abióticos que contribuem para a degradação dos materiais (Haug, 1993; Pagga, 1999; Hemjinda *et al.*, 2007). Assim, não será possível determinar exactamente qual a contribuição dos processos biológicos para a degradação global do material de estudo. Desta forma, o teste proposto não permite determinar efectivamente a biodegradabilidade de um material em condições de compostagem, mas permite determinar a perda desta quando sujeito às mesmas.

O autor defende que é plausível sugerir a atribuição de graus de adequabilidade para o tratamento de materiais em condições de compostagem, com base na redução do seu potencial para a biodegradação (RPB). Cooper (s.d.), no âmbito do projecto Horizontal, propõe uma norma para verificação da biodegradabilidade potencial de materiais encaminhados para aterro, discutindo a necessidade de se comprovar o potencial de biodegradabilidade a longo-prazo dos mesmos. Desta forma, o autor propõe que este teste possa ser aplicado para verificar a adequabilidade do couro para ser tratado num processo de compostagem aeróbio, ou seja, para a confirmação da sua compostabilidade.

#### 5.4. Ensaios de desintegração

Os ensaios de desintegração permitiram avaliar, de um ponto de vista físico, a adequabilidade do couro para tratamento em sistemas de compostagem. DeWilde e Boelens (1998) salientam a necessidade desta prova, uma vez que a inspecção visual do aspecto estético do composto é um passo importante para o controlo de qualidade e também como um método prático de avaliação da eficiência do processo de compostagem (Haug, 1993). Nos quadros 5.8, 5.9 e 5.10 são apresentados os resultados da RPS dos ensaios Edst 1 e 2, e a recuperação de couro na fracção superior a 2 mm após crivagem do material, respectivamente. Em anexo, nos quadros A.12 e A.13, são apresentados os dados relativos à preparação dos ensaios.

**Quadro 5.8** – Redução do peso seco das amostras no ensaio de desintegração Edst 1

Amostra	Saco	Tempo inicial		Tempo final		RPS misturas			
		Peso t.q. (kg)	Peso seco (kg)	Peso t.q. (kg)	Peso seco (kg)	Por saco (kg)	Por saco (%)	Média (kg)	Média (%)
RCA	12	11.75	6.42	11.00	5.04	1.38	21.5	1.21	19
	13	11.75	6.42	10.75	5.20	1.22	19.0		
	14	11.75	6.42	11.20	5.39	1.03	16.0		
RCA+A <sub>11</sub>	23	16.11	7.46	12.15	6.10	1.36	18.2	1.45	19
	24	16.13	7.48	12.40	5.79	1.69	22.6		
	25	16.12	7.48	12.05	5.97	1.51	20.2		
	26	16.12	7.47	12.75	6.24	1.23	16.5		
RCA+A <sub>20</sub>	27	16.17	7.48	12.60	6.05	1.43	19.1	1.42	19
	28	16.16	7.47	12.05	5.97	1.50	20.1		
	29	16.16	7.47	12.95	6.01	1.46	19.6		
	30	16.17	7.48	12.75	6.19	1.29	17.2		

**Quadro 5.9** – Redução do peso seco das amostras no ensaio de desintegração Edst 2

Amostra	Saco	Tempo inicial		Tempo final		RPS misturas			
		Peso t.q. (kg)	Peso seco (kg)	Peso t.q. (kg)	Peso seco (kg)	Por saco (kg)	Por saco (%)	Média (kg)	Média (%)
RCB	9	16.47	7.64	11.85	6.28	1.36	17.8	1.48	19
	10	16.47	7.64	10.05	7.07	0.57	7.5		
	11	16.47	7.64	11.70	5.14	2.50	32.7		
	12	17.68	8.69	13.70	8.19	0.50	5.8		
RCB+A <sub>20</sub>	14	17.69	8.70	14.50	6.70	1.99	22.9	1.62	19
	13*	17.67	8.68	11.40	6.65	2.04	23.5		
	15*	17.68	8.69	10.65	6.86	1.83	21.1		
	16*	17.68	8.69	10.10	7.69	0.99	11.4		

**Quadro 5.10** – Peso seco do couro recuperado na fracção > 2 mm após o ensaio de desintegração (tf)

Amostra	Sacos	Peso seco ti (g)	Peso seco tf (> 2 mm) (g)	Dst (%)
RCA+A <sub>11</sub>	23	1040.8	0.0	100
	24	1059.1	0.0	100
	25	1055.9	0.0	100
	26	1053.2	0.0	100
RCA+A <sub>20</sub>	27	1055.9	0.0	100
	28	1047.3	0.0	100
	29	1052.9	0.0	100
	30	1059.7	0.0	100
RCB+A <sub>20</sub>	12	1050.0	21.1	98
	13*	1044.1	0.0	100
	14	1056.5	336.1	68
	15*	1048.4	43.1	96
	16*	1049.8	252.4	76

*\*Amostras provenientes da segunda fase do processo – maturação*

Numa primeira análise aos quadros 5.8 e 5.9 verifica-se que a RPS dos controlos e dos restantes grupos de resultados estão na mesma ordem de grandeza. Nos ensaios da CVO<sub>A</sub> (quadro 5.8) a perda de peso parece ter sido ligeiramente superior, com o grupo de teste relativo à amostra A<sub>11</sub> a apresentar a maior RPS com 19% em média. Também neste ensaio se observa que os grupos de controlo perderam menos peso, em média, que os grupos com amostra de couro.

No ensaio da CVO<sub>B</sub> (quadro 5.9) a perda de peso foi superior nos grupos de controlo, face ao grupo com amostra de couro. Também neste se verificam diferenças com as amostras que seguiram para a fase de maturação a registarem RPS superiores (19%). Uma nota de destaque para as amostras RCB+A<sub>20</sub> (saco 12) e RCB+A<sub>20</sub> (saco 14), recuperadas no mesmo período (antes da maturação), que apresentam uma grande disparidade na respectiva RPS (6% e 23% respectivamente), pelo que a expressão da RPS em termos médios perde significado.

Não sendo possível separar a contribuição das fracções de cada mistura na perda de peso registada, este balanço de massas não poderá servir para avaliar a degradação específica das amostras. Comparando os dados dos quadros 5.8 e 5.9 com os dados do quadro 5.10, parece não haver uma relação directa da RPS com o grau de desintegração das amostras de couro.

Analisando o quadro 5.10 observa-se que o material apresenta uma tendência para se desintegrar, quando as médias globais da percentagem de matéria seca com dimensão inferior a 2 mm são de 100% e 93% para a amostra  $A_{11}$  e  $A_{20}$ , respectivamente. Contudo, observando os ensaios separadamente, tendo em conta as diferentes condições em que decorreram, a média para a amostra 20 é de 88% na  $CVO_B$  e 100% na  $CVO_A$ , o que indica que não se pode considerar que o material se tenha desintegrado no ensaio da  $CVO_B$ . Nestes termos torna-se necessária uma avaliação com maior sensibilidade.

Ao analisar os resultados de forma individual, para cada saco-amostra, há que ter especial consideração no ensaio realizado na  $CVO_B$ , uma vez que o processamento das mesmas foi realizado em diferentes fases do processo de compostagem (sub-capítulo 4.4.3.). Tal implica que os resultados não devem ser comparados de forma directa, sobretudo se se pretender expressar os mesmos na forma de médias globais. Assim, as amostras identificadas como sacos 12 e 14, com níveis de desintegração de 98% e 68%, respectivamente, foram recuperadas no final da fase de compostagem intensiva. Os sacos 13 ( $Dst = 100\%$ ), 15 ( $Dst = 96\%$ ) e 16 ( $Dst = 76\%$ ) foram recuperados no término da fase de maturação.

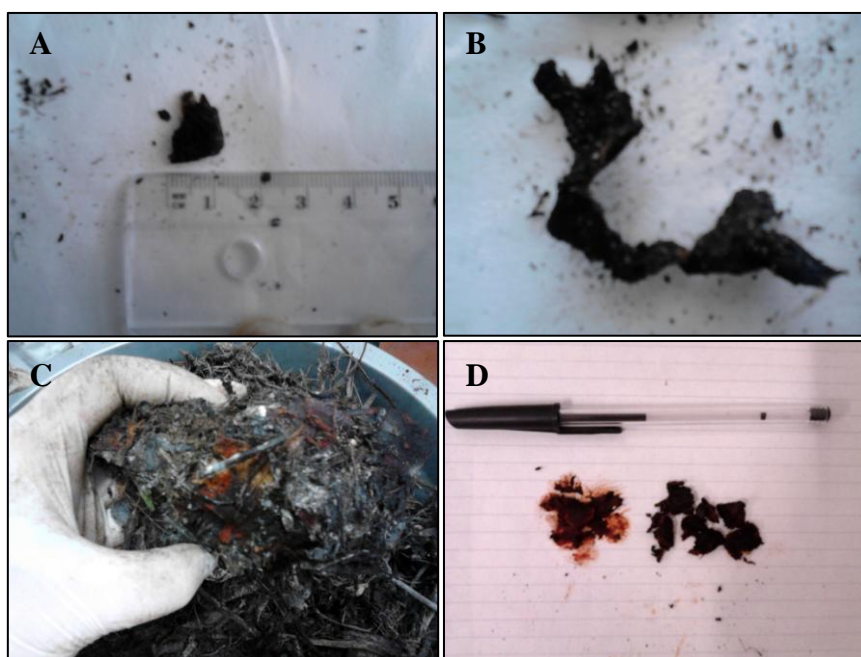
Neste sentido, os dados apontam para uma melhoria global da desintegração do material nas amostras que seguiram para a fase de maturação, o que pode ser explicado pelo tempo adicional (cerca de 16 dias) a que estiveram sujeitas às condições de compostagem. Ainda assim, a diferença registada nos níveis de desintegração parece ser muito elevada, especialmente considerando que o couro  $A_{20}$  se desintegrou totalmente nos ensaios realizados na  $CVO_A$ . Estes factos implicam que as condições e duração do processo de compostagem a que o material foi sujeito terão influência na sua desintegração.

De todos os factores que influenciam o sucesso do processo de compostagem, e cujo nível de controlo é notoriamente diferente entre as duas CVO, talvez a temperatura, humidade e arejamento sejam os que merecem especial atenção. Assim é porque no caso da  $CVO_B$  estes parâmetros são mantidos em gamas óptimas (e.g. temperatura é mantida num valor óptimo de cerca de 58 °C no interior dos túneis), enquanto na  $CVO_A$  estes são controlados através do revolvimento semanal das pilhas, permitindo temperaturas na ordem dos 70 °C (figura A.1). Estes são dados importantes, especialmente no caso do couro, em que a resistência hidrotérmica deste material é crucial para a sua degradação.

Segundo Brown *et al.* (1958), a temperatura de contracção ( $T_c$ ) do colagénio, que é o constituinte estrutural principal do couro (Jeyapalina *et al.*, 2007; Bertazzo *et al.*, 2012), está intimamente ligada à sua estabilidade, situando-se nos 60 °C (Covington, 1997). Após o processo de curtimento (com crómio) este parâmetro aumenta para valores na ordem dos 100 °C (comunicação pessoal da Eng<sup>a</sup> Teresa Salgueiro, 23 de Outubro de 2013; Musa e Gasmelseed, 2013), no entanto, o couro da ANC curtido pelo método *Wet-white* (taninos sintéticos e isento de crómio), apresenta uma  $T_c$  na ordem dos 70-80 °C (comunicação pessoal da Eng<sup>a</sup> Teresa Salgueiro, 23 de Outubro de 2013). Observando as temperaturas alcançadas no ensaio da  $CVO_A$ , percebe-se que estão na gama da  $T_c$  do material

estudado, pelo que deverão impulsionar uma maior desestabilização estrutural do material e, consequentemente, melhores resultados na sua desintegração.

Uma observação que resulta do processamento das amostras é o facto de nos sacos 14 e 16 (cuja desintegração foi baixa) e também nos sacos 12 e 15 (onde a desintegração não atingiu 100%), o material recuperado com dimensão superior a 2 mm se encontrar quase sempre em grandes aglomerados, intensamente atacados e degradados na face exterior, mas quase perfeitamente íntegros no interior (figura 5.8). Uma explicação possível para este fenómeno reside no facto do couro testado neste ensaio ter tendência a intumescer com a adição de água (comunicação pessoal da Eng<sup>a</sup> Teresa Salgueiro, 3 de Outubro de 2013). Ao misturar-se com os resíduos de forma pouco homogénea, permite a formação de aglomerados, bloqueando a passagem de água e ar, limitando assim o processo de decomposição aeróbio (sub-capítulo 2.1.3.). Esta evidência aponta para a influência da homogeneização do material a compostar na sua capacidade de desintegração.



**Figura 5.8** – Pormenores das partículas de couro recuperadas na fracção >2mm (A, B e D) e pormenor dos aglomerados formados pela deficiente homogeneização da mistura (C)

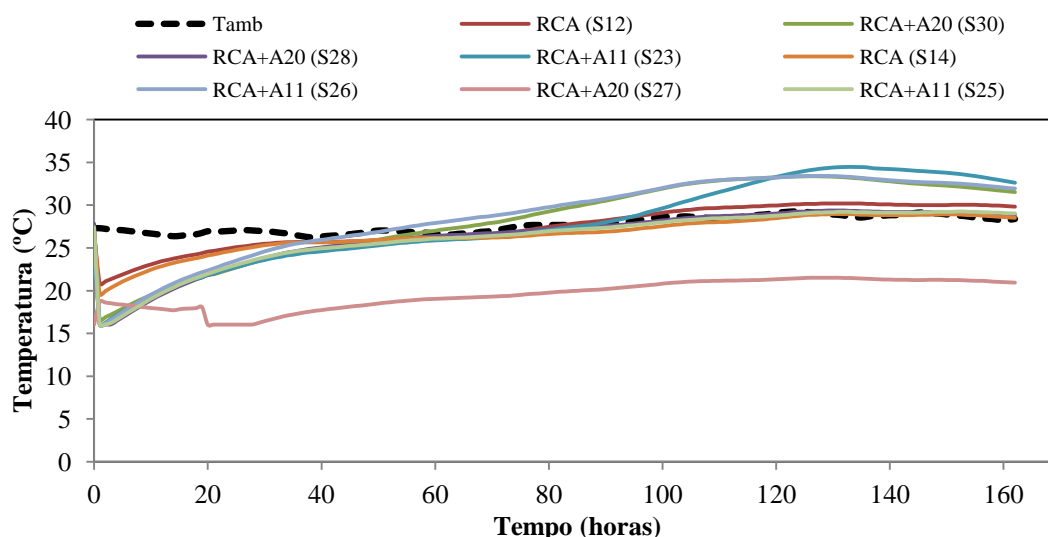
Ainda em relação à homogeneização do material no ensaio, há que destacar o facto do rácio *substrato:material de estudo* ter sido alterado neste ensaio face à norma de referência (sub-capítulo 4.4.4.), para valores mais próximos dos ensaios à escala laboratorial. Desta forma, as amostras de couro colocadas nos sacos surgem numa proporção muito superior à definida na norma, e embora facilite a avaliação visual no final do teste, este factor pode contribuir para um processo mais lento de degradação, e consequentemente de desintegração.

Relativamente ao processamento do material (sub-capítulo 4.4.4.) o procedimento adoptado peca por impossibilitar a garantia de que o peso seco registado possa ser totalmente atribuído ao material de estudo. Assim, os resultados obtidos terão sempre uma margem de erro associada, indeterminável, que influencia negativamente o desempenho do material quanto à sua capacidade de desintegração.

## 5.5. Ensaios de estabilidade e maturidade

A avaliação da estabilidade e maturidade dos compostos produzidos durante os ensaios de desintegração à escala real foi feita com base no ensaio de auto-aquecimento (*Dewars*), de acordo com a proposta da FCQAO (2003), e de germinação e crescimento, proposto pela norma ISO 16086-1:2011. O primeiro permite estabelecer uma relação entre a temperatura desenvolvida e a sua estabilidade, já que a primeira é um indicador da actividade biológica. O segundo ensaio permite investigar possíveis efeitos de fitotoxicidade dos compostos em espécies vegetais sensíveis.

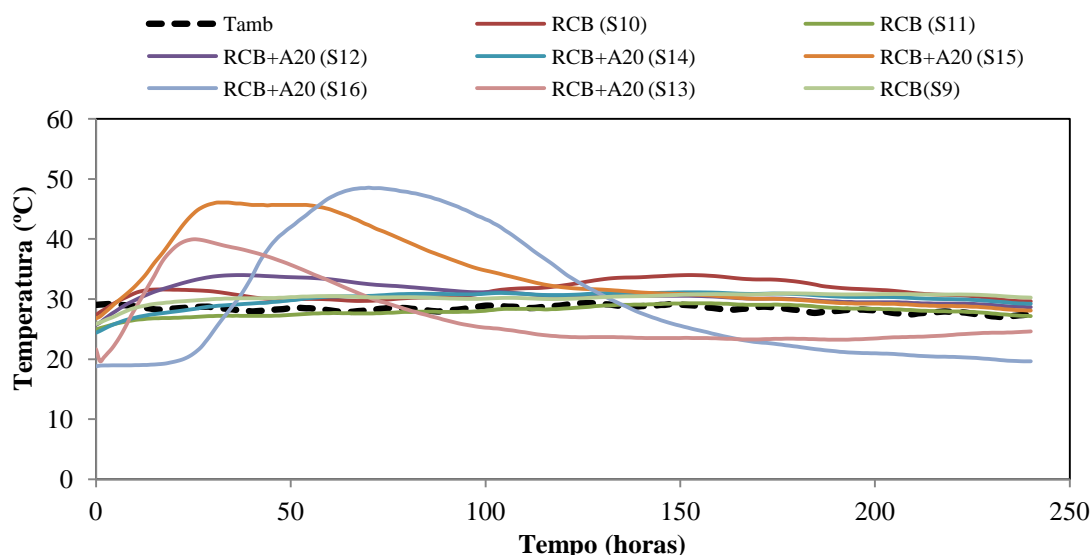
Relativamente aos ensaios de auto-aquecimento, encontram-se nas figuras 5.9 e 5.10 os perfis de temperatura observados durante o período de teste. Nos quadros 5.11 e 5.12 encontra-se a classificação dos compostos de acordo com a escala da FCQAO (2003). Em anexo, no quadro A.14 encontram-se as humidades dos compostos atestadas com o “teste do punho” e verificadas posteriormente, no início e final do teste.



**Figura 5.9** – Perfis de temperatura do ensaio de auto-aquecimento dos compostos produzidos no ensaio Edst 1

**Quadro 5.11** – Temperatura máxima e respectiva classificação de acordo com a escala FCQAO (2003) dos compostos produzidos no ensaio Edst 1

Amostra	Tmax (°C)	Classe	Designação
RCA (S12)	30.19	IV	Composto maturado
RCA (S14)	28.97	V	
RCA+A <sub>11</sub> (S23)	34.47	IV	
RCA+A <sub>11</sub> (S25)	29.24	V	
RCA+A <sub>11</sub> (S26)	33.42	IV	
RCA+A <sub>20</sub> (S27)	21.50	V	
RCA+A <sub>20</sub> (S28)	29.37	V	
RCA+A <sub>20</sub> (S30)	33.36	IV	



**Figura 5.10** – Perfis de temperatura do ensaio de auto-aquecimento dos compostos produzidos no ensaio Edst 2

**Quadro 5.12** – Temperatura máxima e respectiva classificação de acordo com a escala FCQAO (2003) dos compostos produzidos no ensaio Edst 2

Amostra	Tmax (°C)	Classe	Designação
RCB (S9)	30.97	IV	Composto maturado
RCB (S10)	33.98	IV	
RCB (S11)	29.28	V	
RCB+A <sub>20</sub> (S12)	33.99	IV	
RCB+A <sub>20</sub> (S13)	39.94	IV	
RCB+A <sub>20</sub> (S14)	31.13	IV	Composto fresco
RCB+A <sub>20</sub> (S15)	46.08	III	
RCB+A <sub>20</sub> (S16)	48.56	III	

Da análise das figuras 5.9 e 5.10 percebe-se que todos os compostos testados apresentam algum desenvolvimento de temperatura, o que era esperado, dado que no final de um processo de compostagem existe sempre uma fracção de matéria orgânica residual, mesmo nos compostos mais estáveis (Chen e Inbar, 1993). No geral os compostos da CVO<sub>B</sub> apresentam temperaturas mais elevadas que os da CVO<sub>A</sub>, indicando que serão menos estáveis. Em cada grupo de testes é também notório que o desenvolvimento de temperatura é sempre superior nos compostos com amostra de couro face aos respectivos controlos.

O comportamento da curva dos compostos da CVO<sub>A</sub> (figura 5.9) é, de uma forma geral, estável, com um período inicial em que as temperaturas atingem um pico mínimo muito rapidamente. Após este pico mínimo as temperaturas sobem até atingirem a temperatura ambiente por volta das 60 horas de teste. A partir deste momento as temperaturas mantêm-se no mesmo nível que a temperatura ambiente, excepto os perfis das amostras RCA+A<sub>11</sub> (S23), RCA+A<sub>11</sub> (S26) e RCA+A<sub>20</sub> (S30), sem no entanto se distanciarem significativamente. No final do ensaio as temperaturas encontram-se já em declínio, pelo que se deduz que qualquer fracção de MO facilmente biodegradável existente terá sido decomposta. Limitações devido à humidade não se deverão verificar uma vez que este parâmetro se situa nas gamas óptimas, sem sofrer alterações significativas ao longo do ensaio (quadro A.14).

Os perfis de temperatura dos compostos da CVO<sub>B</sub> (figura 5.10) apresentam um comportamento mais comum, assemelhando-se ao perfil observado por Sánchez-Monedero *et al.* (2002), com os máximos a ocorrerem numa fase inicial do teste, sucessivamente até às 100 horas de ensaio. As três amostras que se afastam mais da temperatura ambiente contêm amostra de couro e apresentam um comportamento inesperado face às restantes, uma vez que provêm da segunda fase do processo de compostagem (maturação), pelo que deveriam apresentar maior estabilidade. As temperaturas começam a decrescer sucessivamente até atingirem a temperatura ambiente, mantendo-se estáveis até ao final do teste, indicando que a MO facilmente degradável estará decomposta.

A maioria dos compostos produzidos apresenta características de um composto maturado, pelo que a selecção das amostras para avaliação da sua maturidade, foi realizada com base na sua evolução de temperatura. Houve a necessidade de seleccionar um grupo restrito de amostras para o teste subsequente, dadas as limitações logísticas associadas. Assim os compostos testados para fitotoxicidade foram: RCA (S14), RCA+A<sub>11</sub> (S23), RCA+A<sub>11</sub> (S25), RCA+A<sub>20</sub> (S27), RCA+A<sub>20</sub> (S28), RCB (S10), RCB (S11), RCB+A<sub>20</sub> (S12), RCB+A<sub>20</sub> (S13), RCB+A<sub>20</sub> (S14) e RCB+A<sub>20</sub> (S15). A amostra RCB+A<sub>20</sub> (S16) foi preterida por apresentar o pior desempenho no ensaio de estabilidade.

De acordo com a norma EN 16086-1:2011, em que se baseou o ensaio de germinação e crescimento, foram testados um controlo global (turfa 100%), um controlo específico de cada composto (turfa+RCA ou RCB, na proporção 50/50 em v/v) e os compostos com amostra de couro (50/50). Só foram testados os rácios 50/50 por constituírem o pior cenário possível, e também devido às já citadas limitações logísticas. No quadro 5.13 encontram-se expressos os índices de germinação médios ( $\mu$ G), inibição de germinação (iG) e inibição de crescimento (iC) resultantes do ensaio. Em anexo, no quadro A.15 são apresentados os dados globais do ensaio de germinação e crescimento.

**Quadro 5.13** – Índices de germinação médio ( $\mu$ G), de inibição de germinação (iG) e inibição de crescimento (iC) do ensaio de fitotoxicidade

Amostra	Germinação		Crescimento	
	$\mu$ G (%)	iG (%)	$\mu$ PPU (g)	iC (%)
Branco (Turfa)	90.00	–	0.77	–
RCA (S14)	96.67	0.00	0.67	12.58
RCA+A <sub>11</sub> (S23)	93.33	0.00	0.49	36.86
RCA+A <sub>11</sub> (S25)	86.67	3.70	0.69	10.24
RCA+A <sub>20</sub> (S27)	91.67	0.00	0.50	35.47
RCA+A <sub>20</sub> (S28)	95.00	0.00	0.47	38.50
RCB (S10)	93.33	0.00	0.27	65.08
RCB+A <sub>20</sub> (S12)	33.33	62.96	0.03	96.27
RCB+A <sub>20</sub> (S13)	40.00	55.56	0.08	89.86
RCB+A <sub>20</sub> (S14)	68.33	24.07	0.19	75.70
RCB+A <sub>20</sub> (S15)	35.00	61.11	0.05	93.43

Analisando a informação contida no quadro 5.13 percebe-se que os índices de germinação são superiores nos compostos resultantes do ensaio de desintegração na CVO<sub>A</sub>. É também evidente que os controlos específicos (turfa+controlo RCA ou RCB) apresentam sempre índices de germinação superiores aos grupos de teste com amostra. Estas observações estão de acordo com os resultados obtidos no ensaio de auto-aquecimento, de onde se concluiu que os compostos da CVO<sub>A</sub> seriam os



mais estáveis. Também neste teste se percebeu que os controlos produziam tendencialmente menos temperatura que as misturas com amostra de couro.

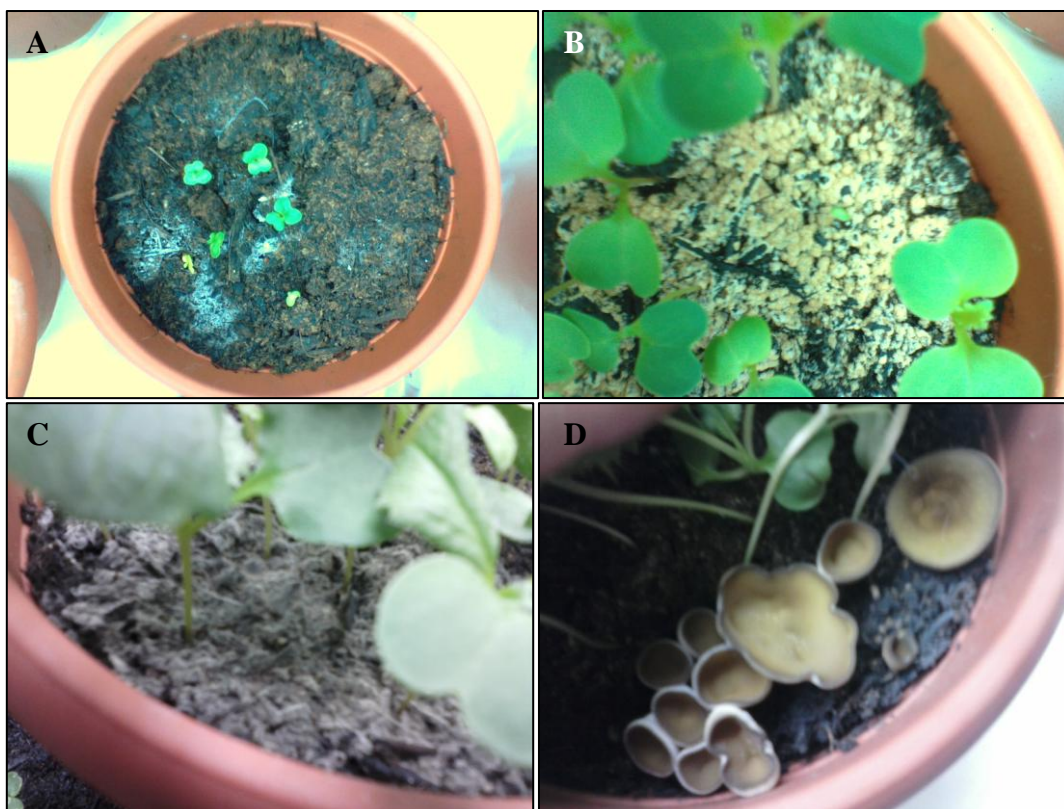
Nos compostos da CVO<sub>A</sub> não se verifica inibição efectiva da capacidade de germinação de *Brassica napa ssp. pekenensis*, com excepção da amostra RCA+A<sub>11</sub> (S25) com iG = 3.70%. Embora não seja valor significativo, à luz dos parâmetros de avaliação da norma EN 13432:2000 (sub-capítulo 2.1.4), traduzindo-se para um índice de germinação de cerca de 87%, este seria considerado um composto fitotóxico.

Nos compostos resultantes do teste de desintegração da CVO<sub>B</sub> verifica-se uma forte inibição da germinação para os grupos de resultados com amostra, com valores na ordem de grandeza dos 60%, com excepção da amostra RCB+A<sub>20</sub> (S14), cuja iG se situa em 24%. Confrontando com os sistemas de avaliação citados no sub-capítulo 2.1.4., todos estes compostos são considerados fitotóxicos e não maturados.

Os índices de crescimento revelam-se todos inferiores ao mínimo exigido pela norma EN 13432:2000, verificando-se que o menor iC (10%) corresponde à amostra RCA+A<sub>11</sub> (S25), que foi a única do grupo de resultados da CVO<sub>A</sub> a falhar o limite da norma para a germinação. A comparação com a proposta de Gonçalves e Baptista (2001) exige que o estudo contemple também os rácios de mistura de 25/75, no sentido de discernir entre um composto que tenha pelo menos a qualidade suficiente para ser utilizado como correctivo orgânico ou se não pode ser aplicado de qualquer forma.

Os indicadores obtidos não fornecem ainda informação suficiente para avaliar os compostos, sobretudo os provenientes do ensaio da CVO<sub>A</sub>, que se encontram no limiar dos parâmetros de referência. Os compostos da CVO<sub>B</sub> serão neste momento considerados fitotóxicos, atendendo aos seus resultados para os índices de germinação e inibição de crescimento.

Há que destacar o facto de se ter observado o desenvolvimento de populações fúngicas nos substratos em teste, fenómeno que se observou tanto nos controlos específicos como nos grupos de teste com amostra (figura 5.11).



**Figura 5.11** – Pormenor do desenvolvimento de populações fúngicas nas amostras RCB (S10) (A), RCA (S14) (B), RCA+A<sub>11</sub> (S25) (C) e RCA+A<sub>20</sub> (S27) (D)

Não foi possível identificar os organismos observados, contudo é notório que se tratam de espécies diferentes, pelas características que se evidenciam na figura 5.14. Este fenómeno parece ser indicador de que os compostos, de uma forma geral, não estão totalmente maturados, ao permitirem o desenvolvimento de possíveis fenómenos de competição. Baptista e Baptista (2007) referem que a fase termofílica, com temperaturas superiores a 60 °C e humidade suficiente, é importante na eliminação da forma mais resistente dos fungos (esporos). Citando Bollen *et al.* (1989), os mesmos autores referem, a este respeito, que o controlo da espécie fúngica *Plasmodiophora brassicae*, que é uma ameaça típica em culturas de couves, é essencial em situações onde se aplique composto como correctivo orgânico.

A fitotoxicidade associada à presença do ião  $\text{NH}_4^+$  sobre plantas da família *Brassicaceae* é referida por Britto e Kronzucker (2002). Os autores observam, citando também vários trabalhos, que os efeitos da presença do amónio incluem atraso no desenvolvimento de biomassa vegetal, clorose (produção insuficiente de clorofila, com os tecidos foliares a apresentar coloração verde-pálido ou amarelada) e morte da planta. Alguns destes sintomas foram observados, nomeadamente o fraco desenvolvimento das plantas e a clorose, nos compostos da CVO<sub>B</sub>.

Outros factores que podem contribuir para a fitotoxicidade observada são o elevado teor de metais pesados nos compostos, a presença de ácidos orgânicos ou de sais solúveis. Estando o primeiro factor intimamente ligado à qualidade original da matéria prima do processo de compostagem, podendo estar associado à adição do material de estudo ao substrato em compostagem. Os dois últimos são indicadores do sucesso de fases específicas do processo de compostagem (duração, temperatura, pH) (Wu *et al.*, 2000; Fuentes *et al.*, 2005; Batista e Batista, 2007).

Dada a multiplicidade de factores que podem influenciar os resultados obtidos no ensaio de germinação, seria necessário fazer o despiste dos mesmos. O ensaio com diferentes rácios de mistura e com diferentes espécies de plantas, a pesquisa da presença de microrganismos fitopatogénicos, a determinação dos teores de azoto orgânico, azoto amoniacal e amónio, são alguns dos aspectos a averiguar no sentido de determinar a causa da fitotoxicidade dos compostos.

É ainda digno de destacar que a presença das amostras de couro na compostagem não parece ter uma relação directa com os resultados obtidos, já que se observam aspectos negativos semelhantes nos controlos. Dado que os índices de germinação e crescimento foram, de forma geral, satisfatórios nos compostos da CVO<sub>A</sub>, comparando com os resultados globais da CVO<sub>B</sub>, há indícios de que a fitotoxicidade observada se possa dever ao processo de compostagem em si. Os perfis de temperatura que os compostos da CVO<sub>B</sub> exibiram (figura 5.10) parecem confirmar esta hipótese, já que são representativos de um processo de compostagem incompleto, verificando-se uma baixa estabilidade e a possível decomposição continuada da MO durante os ensaios de fitotoxicidade.

## 5.6. Caracterização dos compostos

A caracterização dos compostos foi realizada no sentido de avaliar a sua qualidade tendo em conta parâmetros como os metais pesados, pH, condutividade eléctrica, granulometria, peso volúmico, sólidos totais, sólidos voláteis, composição elementar e relação carbono azoto. A norma EN 13432:2000 remete a avaliação da qualidade dos compostos para os requisitos europeus ou nacionais. Na presente avaliação será considerada a Proposta de Norma para Especificações Técnicas sobre Qualidade e Utilizações do Composto (CANORMAS, 2008).

Dos compostos sujeitos ao teste de germinação e crescimento foi seleccionada uma amostra de cada mistura para a caracterização subsequente. As amostras caracterizadas foram: RCA (S14), RCA+A<sub>11</sub> (S25), RCA+A<sub>20</sub> (S28), RCB (S10) e RCB+A<sub>20</sub> (S12). Nos quadros 5.14, 5.15 e 5.16 encontram-se a caracterização físico-química, a granulometria e os metais pesados dos compostos, respectivamente.

**Quadro 5.14** – Caracterização físico-química dos compostos resultantes dos ensaios de desintegração

Amostra	ST (%)	SV (% ps)	pH	CE (μS/cm)	N (% ps)	C (% ps)	H (% ps)	S (% ps)	C/N
RCA (S14)	48.2	46.2	8.79	333	1.5	27.2	3.3	ND	17.8
RCA+A <sub>11</sub> (S25)	49.5	44.0	8.51	735	2.1	24.5	2.7	ND	11.8
RCA+A <sub>20</sub> (S28)	49.5	43.6	8.49	817	2.0	25.3	2.8	ND	12.9
RCB (S10)	70.3	68.1	8.58	4120	3.0	35.4	4.3	ND	11.8
RCB+A <sub>20</sub> (S12)	59.8	67.7	8.59	4800	3.2	37.4	4.6	ND	11.7

**Quadro 5.15** – Granulometria e peso volúmico dos compostos resultantes dos ensaios de desintegração

Amostra	Fracção	Constituição (% ps)	Peso volúmico (g/l)
RCA (S14)	> 25 mm	0.0	632.3
	> 12.5 mm	14.6	
	> 6.3 mm	15.9	
	> 2 mm	25.8	
	< 2 mm	43.7	

Amostra	Fracção	Constituição (% ps)	Peso volúmico (g/l)
RCA+A <sub>11</sub> (S25)	> 25 mm	0.0	610.3
	> 12.5 mm	14.3	
	> 6.3 mm	16.9	
	> 2 mm	27.2	
	< 2 mm	41.6	
RCA+A <sub>20</sub> (S28)	> 25 mm	0.0	686.9
	> 12.5 mm	17.4	
	> 6.3 mm	17.5	
	> 2 mm	22.9	
	< 2 mm	42.2	
RCB (S10)	> 25 mm	34.4	559.1
	> 12.5 mm	20.4	
	> 6.3 mm	16.8	
	> 2 mm	12.7	
	< 2 mm	15.7	
RCB+A <sub>20</sub> (S12)	> 25 mm	33.4	456.5
	> 12.5 mm	21.9	
	> 6.3 mm	16.7	
	> 2 mm	13.9	
	< 2 mm	14.1	

**Quadro 5.16** – Teores de metais pesados dos compostos resultantes dos ensaios de desintegração

Amostra (mg/g ps)	RCA (S14)	RCA+A <sub>11</sub> (S25)	RCA+A <sub>20</sub> (S28)	RCB (S10)	RCB+A <sub>20</sub> (S12)
Cd	1.3±0.1	1.5±0.1	1.5±0.1	1.8±0.1	1.6±0.1
Pb	19.8±2.4	13.2±0.6	15.5±0.4	33.6±0.4	27.9±0.1
Cu	19.5±1.6	17.2±0.1	16.2±0.4	37.5±1.1	35.9±0.3
Cr	124.9±2.0	139.6±6.4	159.1±3.9	45.7±1.6	40.3±0.5
Hg	ND	ND	ND	ND	ND
Ni	59.2±2.1	64.0±2.9	78.7±2.3	21.7±0.7	18.2±0.6
Zn	70.3±9.7	50.4±1.0	47.5±1.8	138.4±7.9	111.8±0.9
Classe*	II	IIA	IIA	IIA	IIA

\* de acordo com a PNETQUC (CANORMAS, 2008)

Os resultados apresentados permitem caracterizar o composto e a sua qualidade de uma forma global. Analisando o quadro 5.14 observa-se que os compostos da CVO<sub>A</sub> apresentam um menor teor de sólidos totais comparando com os da CVO<sub>B</sub>, sendo também um grupo de resultados mais consistente ao apresentar valores na mesma ordem de grandeza para o controlo e para os dois compostos com amostra de couro. No caso da CVO<sub>B</sub> nota-se uma discrepância de cerca de 10% entre o controlo e o composto com amostra de couro.

O teor de sólidos voláteis apresenta um comportamento semelhante ao dos sólidos totais, mantendo-se a coerência dos resultados da CVO<sub>A</sub>, que agora se observa também nos compostos da CVO<sub>B</sub>. Destaque-se que os teores de SV em ambos os resultados são consideravelmente superiores aos teores

de sólidos voláteis apresentados pelos compostos da CVO<sub>A</sub> (CCA = 34.8%) e CVO<sub>B</sub> (CCB = 54.8%) utilizados como inóculos nos ensaios de biodegradabilidade (quadro 5.3).

Os valores de pH situam-se em gamas já anteriormente observadas para os compostos das respectivas CVO (quadro 5.3), encontrando-se ligeiramente acima do limite máximo (8.5) definido na Proposta de Norma para Especificações Técnicas sobre Qualidade e Utilizações do Composto – PNETQUC (CANORMAS, 2008). Por contraste, os valores da condutividade eléctrica são bastante díspares. Nos compostos da CVO<sub>A</sub> os valores apresentam-se mais baixos que o registado no composto (CCA), notando-se que há uma tendência para o seu aumento com a presença de amostra. Nos compostos da CVO<sub>B</sub> os valores observados são muito superiores (o dobro) ao verificado para o seu composto (CCB), observando-se também a tendência para o aumento do valor da CE com a presença de amostra de couro.

A relação C/N mais elevada (17.8) encontra-se no controlo da CVO<sub>A</sub>, o que condiz com o resultado do composto CCA (20.6 – quadro 5.3). A razão C/N baixa consideravelmente para os grupos com amostra, sendo uma contribuição directa das amostras de couro (ricas em azoto). O inóculo CCB da CVO<sub>B</sub> apresentava uma razão C/N de 11.4, o que explica que os compostos aqui testados apresentem níveis semelhantes. As razões C/N observadas estão na gama típica de compostos estáveis. No entanto, considerando os resultados do ensaio de fitotoxicidade, estes rácios podem também indicar a presença de azoto em excesso, com potencial para a ocorrência de uma rápida mineralização do mesmo, contribuindo para o desenvolvimento de condições de toxicidade (Cordovil, 2004).

A análise granulométrica apresentada no quadro 5.15 permite perceber que os compostos, dentro do seu grupo de resultados, têm um comportamento coerente, com uma distribuição semelhante nas percentagens por cada fracção constituinte. Destaca-se que os compostos da CVO<sub>B</sub> apresentam uma granulometria grosseira, sendo a fracção > 25mm a mais significativa na sua constituição (cerca de 33%). Esta evidência é observada também no peso volúmico dos compostos, que é notoriamente inferior nos compostos da CVO<sub>B</sub>. Os compostos da CVO<sub>A</sub> cumprem os requisitos da PNETQUC (CANORMAS, 2008), já os da CVO<sub>B</sub> encontram-se completamente fora do parâmetro de avaliação (99% deverá passar num crivo de malha > 25 mm).

Os teores de metais pesados dos compostos podem ser observados no quadro 5.16, de onde se retira também a classificação atribuída pela PNETQUC (CANORMAS, 2008). Os valores apresentam-se coerentes dentro dos grupos de ensaio respectivos, notando-se nos compostos da CVO<sub>A</sub> uma concentração claramente superior de Crómio (Cr), verificando-se o mesmo nos compostos da CVO<sub>B</sub> relativamente ao Zinco (Zn). Os valores de Cádmio (Cd) parecem manter uma certa transversalidade nos resultados dos diferentes substratos. Uma análise focada nos teores de Crómio permite perceber que não parece existir algum tipo de contaminação a partir das amostras de couro, dada a variação que se observa nos compostos da CVO<sub>B</sub> e CVO<sub>A</sub>. À partida esta também não se verificaria de qualquer forma, uma vez que o teor de Cr no material é muito reduzido, fruto do seu processo de curtimento.

De acordo com a classificação da PNETQUC (CANORMAS, 2008) a maioria dos compostos produzidos podem ser aplicados como correctivos orgânicos em culturas agrícolas arbustivas ou arbóreas, e espécies silvícolas. Apenas o composto resultante do controlo da CVO<sub>A</sub> apresenta qualidade suficiente para ser aplicado na agricultura de uma forma geral.

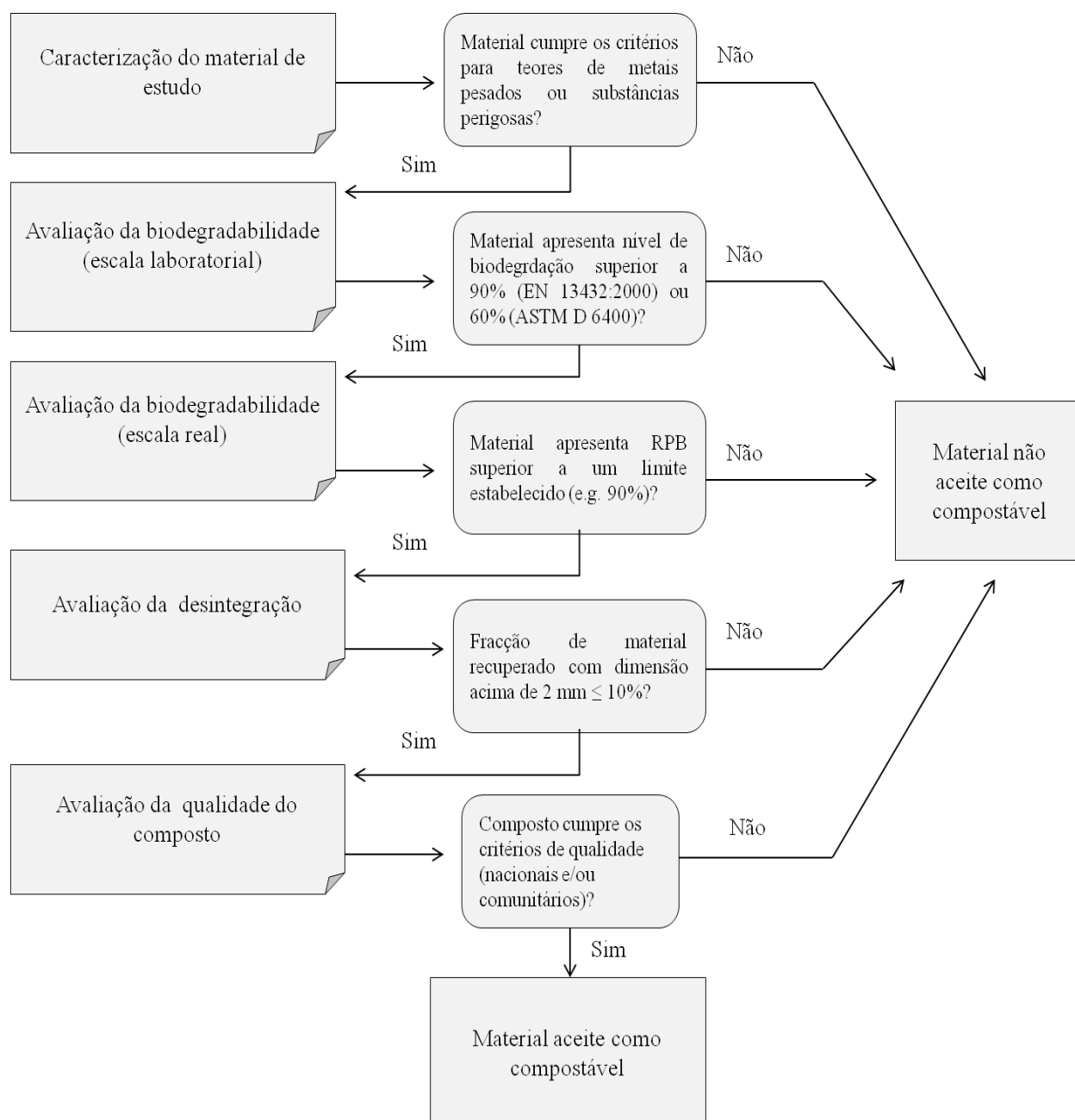
## 5.7. Metodologia para avaliação da compostabilidade do couro

A metodologia desenvolvida no presente trabalho, com o intuito de avaliar a compostabilidade do couro, deve estruturar-se em 5 tópicos:

- Caracterização do material de estudo – nesta fase deve estabelecer-se os requisitos mínimos para determinadas características físico-químicas do material, assegurando que o mesmo não possui, na sua constituição, substâncias capazes de causar impactos negativos no ambiente aquando do seu tratamento em processos de compostagem; Os teores de metais pesados permanecem como uma determinação obrigatória, e os limites estabelecidos na EN 13432:2000 para estes parâmetros, deverão ser considerados;
- Avaliação da biodegradabilidade do material de estudo (escala laboratorial) – a determinação da biodegradabilidade inerente do material é necessária e deverá manter-se na presente metodologia; Este teste em condições controladas permite caracterizar o material com rigor, sendo um parâmetro bem aceite na indústria (nomeadamente das embalagens e materiais poliméricos); As adaptações desenvolvidas no presente estudo, concebidas no sentido de otimizar as condições de ensaio, devem ser consideradas, principalmente, a utilização de um novo material de referência (e.g. Amido) e o estabelecimento de um requisito mínimo de biodegradação adequado à natureza do material de estudo e ao período de teste adoptado;
- Avaliação da biodegradabilidade do material de estudo (escala real) – este teste demonstrou-se útil na avaliação do comportamento do couro nos sistemas de compostagem à escala real; Propõe-se a sua adopção para complementar a informação obtida nos ensaios à escala laboratorial, dado que permite perceber qual a resposta do material aos diferentes factores (bióticos e abióticos) que influenciam a sua degradação global num processo de compostagem à escala real; É necessário também estabelecer um critério quantitativo de avaliação, traduzido na RPB, com a definição de um limite mínimo que permita a atribuição do estatuto de biodegradável à escala real ao material em estudo;
- Avaliação da capacidade de desintegração do material de estudo (escala real) – o teste de desintegração à escala real é essencial para determinar se o material responde satisfatoriamente, do ponto de vista físico, aos factores que contribuem para a sua degradação no processo de compostagem; A inspecção visual do aspecto do composto é, segundo De Wilde e Boelens (1998), uma forma prática de avaliar a sua qualidade; Um material desintegrável deverá satisfazer o requisito da avaliação visual referida, que peca pela sua inerente subjectividade; Através de uma avaliação quantitativa (determinando a quantidade de material que resta, superior a uma determinada dimensão), é possível definir, objectivamente, a capacidade de desintegração do material;
- Avaliação da qualidade do composto – a certificação da compostabilidade do couro implica necessariamente que se avalie a qualidade do composto resultante do seu tratamento num sistema de compostagem; Os parâmetros e critérios de avaliação a adoptar deverão

corresponder às exigências legais, a nível nacional ou comunitário, para a qualidade do composto.

Na figura 5.12 é apresentado o esquema geral da metodologia descrita anteriormente.



**Figura 5.12** – Esquema da metodologia proposta para avaliação da compostabilidade do couro





## 6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A metodologia aplicada com base na norma EN 13432:2000 para avaliar a compostabilidade do couro mostrou-se sólida, permitindo caracterizar diferentes aspectos do material relacionados com a adequabilidade do mesmo para o tratamento em sistemas de compostagem. As alterações introduzidas na metodologia permitiram também otimizar o processo de avaliação, adaptando-o ao material de estudo.

A utilização do Amido como material de referência nos ensaios revelou-se uma adaptação acertada, pois apresentou um comportamento semelhante ao do couro nos ensaios de biodegradabilidade, com níveis mais elevados de biodegradação que a celulose. Esta característica revelou-se crucial para os períodos de teste realizados, que foram também adaptados (reduzidos para, em média, 10 dias).

A diminuição dos períodos de teste permitiu avaliar com segurança a biodegradabilidade do couro, uma vez que se observou o estabelecimento da fase *plateau* nos ensaios na instalação piloto, com produções de CO<sub>2</sub> pouco significativas a ocorrerem tendencialmente a partir dos 10 dias de ensaio. Destaca-se que os ensaios cuja duração foi inferior a 200 horas ( $\approx 8$  dias) não permitiram observar um estabelecimento claro da fase de estabilização.

Relativamente à caracterização da biodegradabilidade inerente do couro constatou-se que os ensaios realizados com diferentes inóculos produziram resultados díspares. Apesar do teste com inóculo da CVO<sub>A</sub> (CCA) – EbioA 3 – ter tido uma duração consideravelmente inferior ao ensaio com inóculo da CVO<sub>B</sub> (CCB) – EbioA 4 – os resultados obtidos revelam que houve claramente um abrandamento no processo de degradação, com diferenças de 71% e 48% nos níveis de biodegradação do Amido e da amostra A<sub>20</sub>, respectivamente, quando comparados para o mesmo período – duração máxima do ensaio EbioA 3 (198 horas).

Os níveis de biodegradação observados para as amostras estudadas, expressos em relação à biodegradação do Amido registada no ensaio EbioA 4 (70%), foram de 22% (A<sub>11</sub>), 61% (A<sub>15</sub>), 63% (A<sub>20</sub>), 52% (A<sub>21</sub>) e 57% (A<sub>23</sub>). Tendo em conta os critérios de avaliação da norma EN 13432:2000 nenhuma das amostras pode ser considerada inerentemente biodegradável, contudo é evidente que as mesmas apresentam potencial para se biodegradarem totalmente, já que estes valores se reportam a períodos de ensaio, em média, de 10 dias.

A aplicação do modelo de Gompertz ajustou-se aos dados experimentais, permitindo avaliar a degradação das amostras  $A_{11}$  e  $A_{20}$  num período de 45 dias. Estima-se que os níveis de biodegradação seriam semelhantes, especialmente no ensaio EbioA 4, cuja fase de estabilização estava já a estabelecer-se. Esta ferramenta demonstra-se útil, contudo, para os objectivos do presente estudo, teria sido interessante a extensão dos períodos de ensaio para confirmação dos resultados modelados.

Os ensaios de biodegradabilidade à escala real revelaram-se úteis para demonstrar a adequabilidade do material para o tratamento num processo de compostagem. Ao permitir determinar a redução do potencial de biodegradabilidade (RPB) do material durante o processo, através do balanço de produção de  $\text{CO}_2$  nos momentos pré e pós-compostagem, este método revela-se importante para complementar a informação obtida com os ensaios à escala laboratorial. As RPB médias verificadas de 87% ( $A_{11}$ ) e 90% ( $A_{20}$ ) no ensaio decorrido nas instalações da CVO<sub>A</sub>, e de 93% ( $A_{20}$ ) no ensaio da CVO<sub>B</sub>, indicam que o material tem capacidade para se degradar em condições de compostagem.

Os resultados obtidos com o ensaio de desintegração mostram que o material tem uma tendência global para se desintegrar. As amostras  $A_{11}$  e  $A_{20}$  registaram 100% de desintegração no ensaio da CVO<sub>A</sub>. No ensaio da CVO<sub>B</sub>, a amostra  $A_{20}$  registou 83% e 91% de desintegração nas fases de pré e pós-maturação respectivamente. O ensaio efectuado representa bem as condições de compostagem à escala real, com excepção do rácio de mistura testado.

A análise da qualidade dos compostos resultantes dos ensaios de desintegração revelou que os compostos da CVO<sub>A</sub> se encontravam mais estáveis (atingindo uma temperatura máxima de 35 °C) que os da CVO<sub>B</sub> (temperatura máxima de 49 °C). Relativamente à maturidade foram avaliados os efeitos de fitotoxicidade sobre a espécie *Brassica napa ssp. pekenensis*. Com índices de germinação superiores a 90% e de crescimento a variar entre 60% e 90%, foram novamente os compostos da CVO<sub>A</sub> a apresentar o melhor desempenho. Os compostos da CVO<sub>B</sub> apresentam índices de germinação entre os 30% e 40% (com excepção do controlo – 93% – e de uma das amostras – 68%) e índices de crescimento inferiores a 30%. Destas observações conclui-se que os compostos da CVO<sub>A</sub> parecem ser estáveis e possuir um grau de maturação aceitável, por contraste com os da CVO<sub>B</sub> que se encontram com graus de estabilidade e maturidade baixos, e induzem efeitos de fitotoxicidade.

Os teores de metais pesados variaram com a origem dos compostos, notando-se uma tendência para teores mais elevados de Crómio e Zinco nos compostos da CVO<sub>A</sub> e da CVO<sub>B</sub>, respectivamente. De acordo com a Proposta de Norma para Especificações Técnicas sobre Qualidade e Utilizações do Composto (CANORMAS, 2008) todos os compostos pertencem à classe IIA, com excepção do controlo da CVO<sub>A</sub> que pertence à classe II. Assim, os compostos obtidos têm qualidade suficiente para serem aplicados como correctivos orgânicos e na agricultura, condicionados a determinados tipos de culturas.

De acordo com o mesmo documento, o pH e humidade dos compostos da CVO<sub>A</sub> e CVO<sub>B</sub> encontram-se nas gamas aceitáveis, no entanto a análise granulométrica revelou que os compostos da CVO<sub>B</sub> se encontram fora do limite de qualidade com a fracção > 25 mm na ordem dos 33%.

No sentido de otimizar a metodologia e compreender alguns dos fenómenos observados, propõem-se os seguintes trabalhos futuros:

- Realização de ensaios de biodegradabilidade à escala laboratorial com alteração da relação C/N das misturas, para optimizar a degradação do couro;
- Realização de ensaios de biodegradabilidade à escala laboratorial testando a adequabilidade da pele fresca (matéria prima da indústria dos curtumes) como material de referência;
- Realização do ensaio de desintegração em condições de compostagem simuladas proposto na norma ISO 20200:2004, para avaliar o comportamento das amostras, fornecendo mais um dado que permita reforçar a validade do ensaio à escala real;
- Repetição dos ensaios de germinação e crescimento com os rácios 50/50 e realização dos mesmos também com o rácio 25/75, com o objectivo de estabelecer um perfil da resposta à fitotoxicidade de diferentes doses de composto. A realização destes ensaios com diferentes espécies vegetais – cevada (*Hordeum vulgare* L.) e agrião (*Lepidium sativum* L.) – permitirá uma maior relevância estatística dos dados e uma melhor avaliação qualitativa da qualidade dos compostos.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adani, F., Genevini, P. L., Gasperi, F., Zorzi, G. (1997) Organic matter evolution index (OMEI) as a measure of composting efficiency, *Compost Science & Utilization*, **5** (2), 53 – 62
- APA – Agência Portuguesa do Ambiente (2009) *Programa de prevenção de resíduos urbanos*, Amadora, Portugal, 171 pp.
- ASTM D 5338 (1998) *Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions*
- ASTM D 6002 (1996) *Standard guide for assessing the compostability of environmentally degradable plastics*
- ASTM D 6400 (1999) *Standard specification for compostable plastics*
- Atchley, S. H. e Clark, J. B. (1979) Variability of temperature, pH and moisture in an aerobic composting process, *Applied and Environmental Microbiology*, **38** (6), 1040 – 1044
- Bach, P. D., Shoda, M., Kubota, H. (1984) Rate of composting of dewatered sewage sludge in continuously mixed isothermal reactor, *Journal of Fermentation Technology*, **62**, 285 – 292
- Baptista, M. (2009) *Modelling of the kinetics of municipal solid waste composting in full-scale mechanical-biological treatment plants*, Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Sanitária, Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 202 pp.
- Baptista, M., Silveira, A. E., Antunes, F. (2012) Theoretical analysis of the kinetic performance of laboratory and full-scale composting systems, *Waste Management & Research*, **30** (7), 700 – 707
- Bastioli, C. (2005) *Handbook of biodegradable polymers*, Smithers Rapra Press, Reino Unido, 552 pp.
- Batista, J. e Batista, E. (2007) *Compostagem: Utilização de compostos em Horticultura*, Universidade dos Açores, Angra do Heroísmo, 254 pp.
- Beck-Friis, B., Smårs, S., Jönsson, H., Eklind, Y., Kirchmann, H. (2003) Composting of source-separated household organics at different oxygen levels: Gaining an understanding of the emission dynamics, *Compost Science & Utilization*, **11** (1), 41 – 50
- Beffa, T., Blanc, M., Fischer, J. L., Lyon, P. F., Marilley, L., Aragno, M. (1995) Composting: A microbiological process, *In: Recovery, Recycling and Re-integration*, Eds. Barrage, A. e Edelman, X., EMPA Dübendorf, 4, 139 – 144

- Bernal, M. P., Albuquerque, J. A., Moral, R. (2009) Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review, *Bioresource Technology*, **100**, 5444 – 5453
- Bertazzo, M., Poveda, D., Albert, A., Garcia-Gras, N., Segarra-Orero, V., Roig, M., Martínez-Sanchez, M. (2012) System for biodegradability evaluation on leather used in the footwear industry, *Journal of AQEIC*, **63** (3), 61 – 69
- Bertoldi, M. (1993) Compost quality and standard specifications: european perspective, *In: Science and engineering of composting: design, environmental, microbiological and utilization aspects*, Eds. Hoitink, H. A. J. e Keener, H. M., The Ohio State University, Ohio
- Boadi, K. O. e Kuitunen, M. (2005) Environmental and health impacts of household solid waste handling and disposal practices in third world cities: the case of the Accra Metropolitan Area, Ghana, *Journal of Environmental Health*, **68** (4), 32 – 36
- Border, D. J. (2003) *Processes and plant for waste composting and other aerobic treatment*, Environment Agency, Acedido em 12 de Março de 2013, em: <http://a0768b4a8a31e106d8b0-50dc802554eb38a24458b98ff72d550b.r19.cf3.rackcdn.com/sp1-311-tr-e-e.pdf>
- Brinton, W. F., Evans, E., Droffner, M., Brinton, R. B. (2001) A standardized Dewar test for evaluation of compost self-heating, *BioCycle Report*, Woods End Research Laboratory, 16 pp, Acedido em 7 de Abril de 2013, em: <http://solvita.com/pdf-files/dewar.pdf>
- Briski, F., Vukovic, M., Papa, K., Gomzi, Z., Domanovac, T. (2007) Modelling of composting of food waste in a column reactor, *Chemical Papers*, **61** (1), 24 – 29
- Britto, D. T. e Kronzucker, H. J. (2002)  $\text{NH}_4^+$  toxicity in higher plants: a critical review, *Journal of Plants Physiology*, **159**, 567 – 584
- Brown, P. C., Consden, R., Glynn, L. E. (1958) Observations on the shrink temperature of collagen and its variations with age and disease, *Annals of the Rheumatic Disease*, **17** (2), 196 – 208, Acedido em 8 de Julho de 2013, em: <http://ard.bmj.com/content/17/2/196.full.pdf+html?sid=436d9cd4-a3c9-4e61-9cc3-0ffc1bb67bc0>
- Cabezza, L. F., Taylor, M. M., DiMaio, G. L., Brown, E. M., Marmer, W. N., Carió, R., Celma, P. J., Cot, J. (1998) Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium, *Waste Management*, **18**, 211 – 218
- CANORMAS – Comissão de Acompanhamento para a Harmonização de Procedimentos e Normas Técnicas (2008) *Proposta de Norma para Especificações Técnicas sobre Qualidade e Utilizações do Composto*
- CCQC – California Compost Quality Council (2001) *Compost maturity index*, Acedido em 22 de Março de 2013, em: <http://www.epa.gov/compost/pubs/ca-index.pdf>
- Chen, Y., Inbar, Y., Hadar, Y., Hoitink, H. A. J. (1990) New approaches to compost maturity, *BioCycle*, **31** (12), 64 – 69
- Chen, Y. e Inbar, Y. (1993) Chemical and spectroscopical analyses of organic matter transformations during composting in relation to compost maturity, *In: International Composting Research Symposium: Science and engineering of composting – Design, environmental, microbiological*

- and utilization aspects, Ed. Hoitink, H. A. J. e Keener, H.M., Worthington, Renaissance Publications, 551 – 600
- Cointreau, S. (2006) *Occupational and environmental health issues of solid waste management. Special emphasis on middle and lower-income countries*, Urban Sector Board, The World Bank, Washington D.C., Acedido em 17 de Março de 2013, disponível em: <http://siteresources.worldbank.org/INTUSWM/Resources/up-2.pdf>
- Conselho Europeu (CE) *Directiva 94/62/CE de 20 de Dezembro de 1994 relativa a embalagens e resíduos de embalagens*
- Conselho Europeu (CE) *Directiva 1999/31/CE de 26 de Abril de 1999 relativa à deposição de resíduos em aterro*
- Conselho Europeu (CE) *Directiva 2008/98/CE de 19 de Novembro de 2008 relativa aos resíduos e que revoga certas directivas*
- Cooper, B. J. (s.d.) *Stability – biodegradability*, Horizontal Project -7 WP4, 34 pp, Acedido em 10 de Julho de 2013, em: [https://www.ecn.nl/docs/society/horizontal/hor\\_desk\\_7\\_stability.pdf](https://www.ecn.nl/docs/society/horizontal/hor_desk_7_stability.pdf)
- CORC – California Organics Recycling Council (2011) *Compostable plastics 101: An overview of compostable plastics*, Acedido em 2 de Abril de 2013, em: <http://compostingcouncil.org/admin/wp-content/plugins/wp-pdfupload/pdf/8095/Compostable%20Plastics%20101%20Paper.pdf>
- Cordovil, C. M. (2004) *Dinâmica do azoto na reciclagem de resíduos orgânicos aplicados ao solo*, IA – Instituto do Ambiente, Lisboa, 56 pp.
- Covington, A. D. (1997) Modern tanning chemistry, *Chemical Society Reviews*, **26** (2), 111 – 126
- CTCP – Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (2012a) *Valorização de resíduos de couro curtido com crómio provenientes da indústria de calçado*, Acedido em 10 de Maio de 2013, em: <http://www.ctcp.pt/galeriamedia/galeriadesc.asp?site=yes&opcao=2&id=Mzcz&id1=13>
- CTCP – Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (2012b) *Guia de boas práticas ambientais para a fileira do calçado*, Acedido em 10 de Maio de 2013, em: <http://www.ctcp.pt/docs/docmediagaleria/375umi.pdf>
- Dalev, P. e Simeonova, L. (1996) Utilization of a leather industry waste, *Waste Management*, **16** (8), 765 – 769
- Das, K. e Keener, H. M. (1997) Numerical model for the dynamic simulation of a large scale composting system, *Transactions of the ASAE*, **40** (4), 1179 – 1189
- Decreto Lei nº 183/2009 de 10 de Agosto de 2009, *Diário da República nº 153/10 – I Série*, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa
- DeWilde, B. e Boelens, J. (1998) Prerequisites for biodegradable plastic materials for acceptance in real-life composting plants and technical aspects, *Polymer Degradation and Stability*, **59**, 7 – 12
- DIN V 54900-1 (1998) *Testing of compostability of plastics – Part 1: Chemical testing*
- DIN V 54900-2 (1998) *Testing of compostability of plastics – Part 2: Testing of the complete biodegradability of plastics in laboratory tests*

- DIN V 54900-3 (1998) *Testing of compostability of plastics – Part 3: Testing under practice-relevant conditions and a method of testing the quality of the composts*
- DIN V 54900-4 (1997) *Testing of compostability of polymeric materials – Part 4: Testing of ecotoxicity of composts*
- EN 13432 (2000) *Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging*
- EN 16086-1 (2011) *Soil improvers and growing media – Determination of plant response – Part 1: Pot growth test with Chinese cabbage*
- Epstein, E. (1997) *The science of composting*, Technomic Publishing AG, Basel, 487 pp.
- EU – European Union (2010) *Being wise with waste: the EU's approach to waste management*, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 16 pp., Acedido em 2 de Abril de 2013, em: <http://ec.europa.eu/environment/waste/pdf/WASTE%20BROCHURE.pdf>
- Eurostat (2011) *Generation and treatment of municipal waste*, European Commission, Acedido em 7 de Março de 2013, em: [http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY\\_OFFPUB/KS-SF-11-031/EN/KS-SF-11-031-EN.PDF](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY_OFFPUB/KS-SF-11-031/EN/KS-SF-11-031-EN.PDF)
- FCQAO – Federal Compost Quality Assurance Organisation (2003) *Methods book for the analysis of compost*, Acedido em 2 de Abril de 2013, em: [http://www.kompost.de/fileadmin/docs/shop/Grundlagen\\_GS/Methods\\_Book\\_2002.pdf](http://www.kompost.de/fileadmin/docs/shop/Grundlagen_GS/Methods_Book_2002.pdf)
- FTC – Federal Trade Commission, *FL 16 CFR part 260.7b of the 1<sup>st</sup> of May of 1998 Guides for the use of environmental marketing claims*
- Ferrão, P., Pinheiro, L., Ribeiro, P., Niza, S., Santos, C., Vilão, R., Carrola, C., Gonçalves, L., Vaz, A., Feliciano, M., Machado, M., Simão, P., Dias, B. (2011) *Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011 – 2020*, Lisboa, 159 pp.
- Ferreira, M., Almeida, M., Pinho, S., Santos, I. (2010) Finished leather waste chromium acid extraction and anaerobic biodegradation of the products, *Waste Management*, **30**, 1091 – 1100
- Ferro, V. R. H. (2013) *Desenvolvimento de um método expedito para a avaliação da biodegradabilidade do couro*, Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente – Perfil de Engenharia Sanitária, Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 140 pp.
- Finstein, M. S., Miller, F. C., Hogan, J. A., Strom, P. F. (1987a) Analysis of EPA guidance on composting sludge. Part I – Biological heat generation and temperature, Acedido em 14 de Abril de 2013, em: <http://infohouse.p2ric.org/ref/39/38115.pdf>
- Finstein, M. S., Miller, F. C., Hogan, J. A., Strom, P. F. (1987b) Analysis of EPA guidance on composting sludge. Part II – Biological process control, Acedido em 14 de Abril de 2013, em: <http://infohouse.p2ric.org/ref/39/38116.pdf>
- Fuentes, A. (2012) Tratamiento orgánico de los nuevos envases plásticos. Su biodegradabilidad, *In: Hay que Redefinir la Vía Española para los Biorresíduos*, Madrid, 14 de Março de 2012, Instituto para la Sostenibilidad de los Recursos



- Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Aguilar, M. I., Pérez-Marín, A. B., Ortuño, J. F., Meseguer, V. F. (2005) Ecotoxicity, phytotoxicity and extractability of heavy metals from different stabilized sewage sludges, *Environmental Pollution*, **143** (2), 355 – 360
- Golueke, C., Diaz, L., Savage, G., Eggerth, L. (1993) *Composting and recycling municipal solid waste*, Lewis Publishers, 1<sup>a</sup> Ed, 296 pp
- Gomes, A. P. e Pereira, F. A. (2008) Mathematical modelling of a composting process and validation with experimental data, *Waste Management and Research*, **26** (3), 276 – 287
- Gonçalves, M. J. S. e Baptista, M. (2001) Proposta de regulamentação sobre a qualidade do composto para utilização na agricultura, Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva/INIA, Lisboa
- Hamelers, H. V. M. (2001) *A mathematical model for composting kinetics*, Universidade de Wageningen, Holanda, 295 pp
- Hamoda, M. F., Abu Qdais, H. A., Newham, J. (1998) Evaluation of municipal solid waste composting kinetics, *Resources, Conservation and Recycling*, **23** (4), 209 – 223
- Haug, R. (1980) *Compost engineering: principles and practice*, Ann Arbor Science Publishers, Michigan, 655 pp.
- Haug, R. (1993) *The practical handbook of compost engineering*, Lewis Publishers, London, 717 pp.
- He, X., Traina, S. J., Logan, T. J. (1992) Chemical properties of municipal solid waste composts, *Journal of Environmental Quality*, **21** (3), 318 – 329
- Hemjinda, S., Krzan, A., Chiellini, E., Miertus, S. (2007) *Environmentally degradable polymeric materials and plastics*, ICS-UNIDO, Acedido em 3 de Março de 2013, em: [http://institute.unido.org/documents/M8\\_LearningResources/ICS/41.%20Environmentally%20Degradable%20Polymeric%20Materials%20and%20Plastics-%20Guidelines.pdf](http://institute.unido.org/documents/M8_LearningResources/ICS/41.%20Environmentally%20Degradable%20Polymeric%20Materials%20and%20Plastics-%20Guidelines.pdf)
- Hogan, J. A., Miller, F.C., Finstein, M. S. (1989) Physical modeling of the composting ecosystem, *Applied and Environmental Microbiology*, **55** (5), 1082 – 1092
- Hogland, W., Bramryd, T., Marques, M., Nimmermark, S. (2003) Physical, chemical and biological processes for optimizing decentralized composting, *Compost Science & Utilization*, **11** (4), 330 – 336
- Iannotti, D. A., Pang, T., Toth, B. L., Elwell, D. L., Keener, H. M., Hoitink, H. A. J. (1993) A quantitative respirometric method for monitoring compost stability, *Compost Science & Utilization*, **1** (3), 52 – 65
- INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação (2000) *Guia Técnico – Sector dos Curtumes*, Lisboa, 110 pp.
- INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação (2001) *Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais (PNAPRI) – Volume I*, Lisboa, 191 pp.
- INR – Instituto dos Resíduos (2002) *Resíduos Sólidos Urbanos: concepção, construção e exploração de tecnossistemas. Projectos, metodologias e tecnologias aplicadas em Portugal no período de 1996 a 2001*, Lisboa, 430 pp.
- ISO 14851 (2004) *Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium – Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer*

- ISO 14852 (1999) *Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium –Method by analysis of evolved carbon dioxide*
- ISO 14855-1 (2005) *Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions – Method by analysis of evolved carbon dioxide – Part 1: General method*
- ISO 16929 (2002) *Plastics – Determination of the degree of disintegration of plastic materials under defined composting conditions in a pilot-scale test*
- ISO 20200 (2004) *Plastics – Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test*
- Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., Lonergan, G. (2005) Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation, *Journal of Polymers and the Environment*, **13** (3), 231 – 251
- Jeyapalina, S., Attenburrow, G.E., Covington, A. D. (2007) Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) of leather. Part 1: Effect of tanning agent on the glass transition temperature of collagen, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, **91** (6), 236 – 242
- Joseph, K. e Nythya, N. (2009) Material flows in the life cycle of leather, *Journal of Cleaner Production*, **17**, 676 – 682
- Kaiser, J (1996) Modelling composting as a microbial ecosystem: a simulation approach, *Ecological Modelling*, **91** (1 – 3), 25 – 37
- Kanagaraj, J., Velappan, K. C., Chandra, N. K., Sadulla, S. (2006) Solid wastes generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment – a review, *Journal of Scientific & Industrial Research*, **65**, 541 – 548
- Keener, H.M., Marugg, C., Hansen, R.C., Hoitink, H.A.J. (1993) Optimising the efficiency of the composting process, *In: Science and Engineering of composting: Design, Environmental and Microbial and Utilisation Aspect*, Eds. Hoitink, H.A.J., Keener, H.M., Renaissance Publications, Worthington, USA, pp 59 – 94
- Krzan, A., Hemjinda, S., Miertus, S., Corti, A., Chiellini, E. (2006) Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 2819 – 2833
- Kutzner, H. J. (2000) *Environmental Processes III - Solid waste and waste gas treatment, drinking water preparation* (Chapter 2 – Microbiology of composting), Eds. Klein, J. e Winter, J., Wiley – VCH, 11c, pp 36 – 90, Acedido em 14 de Abril de 2013, em: [http://www.wiley-vch.de/books/biotech/pdf/v11c\\_comp.pdf](http://www.wiley-vch.de/books/biotech/pdf/v11c_comp.pdf)
- Lassaridi, K. E. e Stentiford, E. I. (1998) A simple respirometric technique for assessing compost stability, *Water Research*, **32** (12), 3717 – 3723
- Lee, M. J. e Rahimifard, S. (2012) An air-based automated material recycling system for postconsumer footwear products, *Resources, Conservation and Recycling*, **69**, 90 – 99
- Levy, J. e Cabeças, A. (2006) *Resíduos Sólidos Urbanos: princípios e processos*, Ed. AEP – Associação das Empresas Portuguesas, Lisboa, 332 pp.

- Liang, C., Das, K. C., MCCBendon, R. W. (2003) The influence of temperature and moisture contents regimes on microbial activity of biosolids composting blend, *Bioresource Technology*, **86** (2), 131 – 137
- Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Nava-Saucedo, J. (2008) Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques, *Chemosphere*, **73**, 429 – 442
- Mandal, A., Sehgal, P., Sadulla, S., Krishnamoorthy, G. (2012) Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids, *Journal of Hazardous Materials*, **215 – 216**, 173 – 182
- Mason, I. G. (2006) Mathematical modeling of the composting process: a review, *Waste Management*, **26**, 3 – 21
- Mason, I. G. (2008a) An evaluation of substrate degradation patterns in the composting process. Part 1: profiles at constant temperature, *Waste Management*, **28** (9), 1598 – 1608
- Mason, I. G. (2008b) An evaluation of substrate degradation patterns in the composting process. Part 2: temperature-corrected profiles, *Waste Management*, **28** (10), 1751 – 1765
- McKinley, V. L. e Vestal, J. R. (1984) Biokinetic analyses of adaptation and succession: microbial activity in composting municipal sewage sludge, *Applied and Environmental Microbiology*, **47** (5), 933 – 941
- Merkel, J. A. (1981) Composting, In: *Managing Livestock Wastes*, Ed. AVI, 306 – 322
- Michel, F. C. e Reddy, C. A. (1998) Effect of oxygenation level on yard trimmings composting rate, odor production and compost quality in bench-scale reactors, *Compost Science & Utilization*, **6** (4), 6 – 14
- Mohee, R. e Unmar, G. (2007) Determining biodegradability of plastic materials under controlled and natural composting environments, *Waste Management*, **27**, 1486 – 1493
- Morisaki, N., Phae, C., Nakasaki, K., Shoda, M., Kubota, H. (1989) Nitrogen transformation during thermophilic composting, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **67** (1), 57 – 61
- Mortier, N. (2009) *Pilot-scale composting for qualitative evaluation of disintegration*, Acedido em 23 de Março de 2013, em: <http://www.bpiworld.org/resources/Documents/OWS%20Test%20Results%20on%20Goody%20Bags%20-%20Total%20report-GS-15-2-ed2r.pdf>
- Musa, A. E. e Gasmelseed, G. A. (2013) Eco-friendly vegetable combination tanning system for production of hair-on shoe upper leather, *Journal of Forest Products & Industries*, **2** (1), 5 – 12, Acedido em 14 de Julho de 2013, em: <http://researchpub.org/journal/jfpi/number/vol2-no1/vol2-no1-1.pdf>
- Nakasaki, K., Nag, K., Karita, S. (2005) Microbial succession associated with organic matter decomposition during thermophilic composting of organic waste, *Waste Management & Research*, **23**, 48 – 56
- Nakasaki, K. e Ohtaki, A. (2002) A simple numerical model for predicting organic matter decomposition in a fed-batch composting operation, *Journal of Environmental Quality*, **31** (3), 997 – 1003

- Nakasaki, K., Shoda, M., Kubota, H. (1985) Effect of temperature on composting of sewage-sludge, *Applied and Environmental Microbiology*, **50** (6), 1526 – 1530
- Nakasaki, K., Yaguchi, H., Sasaki, Y., Kubota, H. (1993) Effects of pH control on composting of garbage, *Waste Management & Research*, **11** (2), 117 – 125
- Naviglio, B., Caracciolo, D., Calvanese, G., Bruno, C., Calise, A., Lombardi, S., Guida, M. (2012) La misura della biodegradabilità del cuoio, *In: 40° Congresso Nazionale*, Ravello (SA), Itália, 15 de Junho de 2012
- NP EN 14045 (2011) *Embalagem – Avaliação da desintegração de materiais de embalagem através de ensaios práticos orientados sob condições de compostagem definidas*
- OECD Guidelines for the Testing of Chemicals 208: Terrestrial Plant Test – Seedling Emergence and Seedling Growth Test, Organisation for Economic Co-operation and Development, 19 de Julho de 2006
- OECD – Organisation for Economic Co-operation and Development (2005) *Strategic waste prevention*, Environment Policy Committee, Acedido em 4 de Maio de 2013, em: [http://search.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=env/epoc/ppc\(2000\)5/final&doclanguage=en](http://search.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=env/epoc/ppc(2000)5/final&doclanguage=en)
- Oliveira, L., Nogueira, F., Castro, I., Bastos, A., Souza, G., Carvalho, J. (2011) Recycling of solid waste rich in organic nitrogen from leather industry: Mineral nutrition of rice plants, *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 1064 – 1069
- Orlita, A. (2004) Microbial biodeterioration of leather and its control: a review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **53**, 157 – 163
- Pagga, U., Beimborn, D. B., Boelens, J., De Wilde, B. (1995) Determination of the aerobic biodegradability of polymeric material in a laboratory controlled composting test, *Chemosphere*, **31** (11/12), 4475 – 4487
- Pagga, U. (1997) Testing biodegradability with standardized methods, *Chemosphere*, **35** (12), 2953 – 2972
- Pagga, U. (1998) Biodegradability and compostability of polymeric materials in the context of the European packaging regulation, *Polymer Degradation and Stability*, **59**, 371 – 376
- Pagga, U. (1999) Compostable packaging materials – test methods and limit values for biodegradation, *Applied Microbiology Biotechnology*, **51**, 125 – 133
- Pallin, B. e O'Malley, P. (2008) *Compost production and use in horticulture*, Government of Western Australia – Department of Agricultural and Food, Acedido em 14 de Abril de 2013, em: [http://www.agric.wa.gov.au/objtwr/imported\\_assets/content/hort/compost\\_bulletin08.pdf](http://www.agric.wa.gov.au/objtwr/imported_assets/content/hort/compost_bulletin08.pdf)
- Petric, I. e Selimbašić, V. (2008) Development and validation of mathematical model for aerobic composting process, *Chemical Engineering Journal*, **139**, 304 – 317
- Puentener, A. (2004) *Disposal of leather goods*, Acedido em 27 de Março de 2013, em: <http://www.tfl.com/web/files/disposalleathergoods.pdf>

- Queda, A. C. (1999) *Dinâmica do azoto durante a compostagem de materiais biológicos putrescíveis*, Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Agro-Industrial, Universidade Técnica de Lisboa – Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 257 pp.
- Rahimifard, S., Staikos, T., Coates, G. (2007) *Recycling of footwear products*, Center for Sustainable Manufacturing and Reuse/Recycling Technologies, Loughborough University, Acedido em 13 de Junho de 2013, em: <http://www.centreforsmart.co.uk/Footwear%20recycling%20position%20paper.pdf>
- Raninger, B., Steiner, G., Wiles, D. M., Hare, C. W. J. (2002) Tests on composting of degradable polyethylene in respect to the quality of the end product compost, *In*: Insam, H., Riddech, N., Klammer, S. (Eds.), *Microbiology of Composting*, Springer – Verlag, Berlim
- Rao, J., Nair, B., Thanikaivelan, P., Ramasami, T. (2004) Progress and recent trends in biotechnological methods for leather processing, *Trends in Biotechnology*, **22**, 181 – 188
- Rao, J., Nair, B., Ramasami, T., Dhayalan, K., Fathima, N., Guanamani, A. (2007) Biodegradability of leathers through anaerobic pathway, *Waste Management*, **27**, 760 – 767
- Reusswig, F., Lotze-Campen, H., Gerlinger, K. (s.d.) *Changing global lifestyle and consumption patterns: The case of energy and food*, Potsdam Institute for Climate Impact Research, Acedido em 13 de Abril de 2013, em: [http://www.populationenvironmentresearch.org/papers/Lotze-Campen\\_Reusswig\\_Paper.pdf](http://www.populationenvironmentresearch.org/papers/Lotze-Campen_Reusswig_Paper.pdf)
- Richard, T. L. e Wlaker, L. P. (2006) Modeling the temperature kinetics of aerobic solid-state biodegradation, *Biotechnology Progress*, **22** (1), 70 – 77
- Richard, T. L., Walker, L. P., Gossett, J. M. (2006) Effects of oxygen on aerobic solid-state biodegradation kinetics, *Biotechnology Progress*, **22** (1), 60 – 69
- Rushton, L. (2003) Health hazards and waste management, *British Medical Bulletin*, **68**, 183 – 197
- Rynk, R., Van de Kamp, M., Willson, G. B., Singley, M. E., Richard, T. L., Kolega, J. J., Gouin, F. R., Laliberty, L., Kay, D., Murphy, D. W., Hoitink, H. A. J., Briton, W. F. (1992) *On-farm composting handbook*, Northeast Regional Agricultural Engineering Service, Ithaca, 186 pp.
- Salgueiro, T. (3 de Outubro de 2013) Comunicação pessoal
- Salgueiro, T. (23 de Outubro de 2013) Comunicação pessoal
- Sánchez-Monedero, M. A., Roig, A., Paredes, C., Bernal, M. P. (2001) Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures, *Bioresource Technology*, **78** (3), 301 – 308
- Sánchez-Monedero, M. A., Urpilainen, S. T., Cabañas-Vargas, D. D., Kamilaki, A., Stentiford, E. I. (2002) Assessing the stability and maturity of compost at large-scale plants, *In*: XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, Mexico, 27 a 31 de Outubro de 2002
- Santos Oliveira, J. (1983) *Operações e processos fundamentais em engenharia sanitária: fundamentos de depuração biológica*, Universidade Nova de Lisboa, 1ª Ed, 256 pp.
- Sawada, H. (1998) ISO standard activities in standardization of biodegradability of plastics – development of test methods and definitions, *Polymer Degradation and Stability*, **59**, 365 – 370

- Schroeter, J. (1998) Creating the framework for a widespread use of biodegradable polymers (standardization, labeling, legislation, biowaste management), *Polymer Degradation and Stability*, **59**, 377 – 381
- Sekaran, G. e Ravindran, B. (2010) Bacterial composting of animal fleshing generated from tannery industries, *Waste Management*, **30**, 2622 – 2630
- Selke, S. (1994) *Packaging and the environment: alternatives, trends and solutions*, CRC Press, Nova Iorque, 248 pp.
- Shah, A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. (2008) Biological degradation of plastics: A comprehensive review, *Biotechnology Advances*, **26**, 246 – 265
- Shao, S., Shi, K., Li, Y., Jiang, L., Ma, C. (2008) Mechanism of chrome-free tanning with tetra-hydroxymethyl phosphonium chloride, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **16**, 446 – 450
- Silveira, A. E. (1987) *Contribuição para o estudo da influência da relação carbono/azoto no processo de compostagem de resíduos sólidos*, Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Sanitária, Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 181 pp.
- Silveira, A. E. (1999) *Contribuição para o desenvolvimento de modelo cinético de compostagem*, Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Sanitária, Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 278 pp.
- Suler, D. J. e Finstein, M. S. (1977) Effect of temperature, aeration, and moisture on CO<sub>2</sub> formation in bench-scale, continuously thermophilic composting of solid waste, *Applied and Environmental Microbiology*, **33** (2), 345 – 350
- Sundberg, C., Smårs, S., Jönsson, H. (2004) Low pH as an inhibiting factor in the transition from mesophilic to thermophilic phase in composting, *Bioresource Technology*, **95** (2), 145 – 150
- Taylor, M., Brown, E., Marmer, W., Cot, J., Carrió, R., Cabeza, L., DiMaio, G. (1998) Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings: Isolation of potentially valuable protein products and chromium, *Waste Management*, **18**, 211 – 218
- Tchobanoglous, G., Burton, F., Stensel, H. (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse*, Metcalf & Eddy/MacGraw-Hill, 4<sup>th</sup> Ed, California, 1819 pp.
- Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A., Itävaara, M. (2000) Biodegradation of lignin in a compost environment: a review, *Bioresource Technology*, **72**, 169 – 183
- UNIDO – United Nations Industrial Development Organisation (2000) Wastes generated in the leather products industry, In: 14<sup>th</sup> Meeting of the UNIDO Leather Panel, 51 pp., Acedido em 28 de Março de 2013, em: <http://www.unido.org/fileadmin/import/userfiles/timminsk/leatherpanel14ctcwastes.pdf>
- Way, C., Wu, D. Y., Dean, K., Palombo, E. (2010) Design considerations for high-temperature respirometric biodegradation of polymers in compost, *Polymer Testing*, **29**, 147 – 157
- Weber, M. (s.d.) *Global review of biodegradable plastics testing and standards*, acedido em 3 de Março de 2013, em: <http://www.co2->

[sachverstaendiger.de/pdf/Lecture%20Biodegradable%20Plastics%20Conference%2026.10.2001.pdf](http://sachverstaendiger.de/pdf/Lecture%20Biodegradable%20Plastics%20Conference%2026.10.2001.pdf)

- Wilk, R. (2002) Consumption, human needs and global environmental change, *Global Environmental Change*, **12**, 5 – 13
- Witt, U., Muller, R., Deckwer, W. (1997) Biodegradation behavior and material properties of Aliphatic/Aromatic Polyesters of commercial importance, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **5** (2), 81 – 89
- Wu, L., Ma, L. Q., Martinez, G. A. (2000) Comparison of methods for evaluating stability and maturity of biosolids compost, *Journal of Environmental Quality*, **29** (2), 424 – 429
- Vallini, G. (1995) Compost, In: Dizionario dell'ambiente, Eds. Gamba, G., Martignetti, G., ISEDI, UTET Libreria, Torino, 173 – 1740
- Zucconi, F. e Bertoldi, M. (1987) Compost specifications for the production and characterization of compost from municipal solid waste, In: Compost: production, quality and use, Eds. Bertoldi, M., Ferranti, M. P., L'Hermite, P., Zucconi, F., Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 30 – 50
- Zucconi, F., Peram, A., Forte, M., Bertoldi, M. (1981) Evaluating toxicity of immature compost, *BioCycle*, 2254 – 2256





## **ANEXOS**



**Quadro A.1** – Preparação das misturas do ensaio EbioA 1

Substrato	Quantidade unitária (g ps/reactor)	Relação (inóculo:material testado)
Inóculo (crivado a 6.3 mm)	175.84	–
Amido	36.45	1:4.8
A <sub>21</sub> (triturada a 1 mm)	36.70	1:4.8
A <sub>23</sub> (triturada a 1 mm)	35.53	1:4.9

**Quadro A.2** – Caracterização físico-química das misturas do ensaio EbioA 1

Mistura	Hum (%)	SV (% ps)	pH	CE (μS/cm)	C (%)	ThCO <sub>2</sub> (gCO <sub>2</sub> )	C/N
Inóculo	49.76	48.10	9.27	3630	27.30	176.02	11.4
Inóculo + A <sub>21</sub>	49.48	57.39	8.74	3300	48.78*	65.65*	7.5
Inóculo + A <sub>23</sub>	49.76	56.79	8.75	3380	48.81*	63.58*	7.1
Inóculo + Amido	49.54	56.95	9.39	3150	43.00*	57.47*	13.4

\*Contribuição do controlo (Inóculo) descontada

**Quadro A.3** – Preparação das misturas do ensaio EbioA 2

Substrato	Quantidade unitária (g ps/reactor)	Relação (inóculo:material testado)
Inóculo (crivado a 6.3 mm)	176.30	–
Celulose	34.00	1:5.2
A <sub>15</sub> (triturada a 1 mm)	36.10	1:4.9

**Quadro A.4** – Caracterização físico-química do ensaio EbioA 2

Mistura	Hum (%)	SV (% ps)	pH	CE (μS/cm)	C (%)	ThCO <sub>2</sub> (gCO <sub>2</sub> )	C/N
Inóculo	49.63	48.10	9.37	–	27.30	176.47	11.4
Inóculo + A <sub>15</sub>	49.43	56.51	8.73	–	45.30*	59.96*	7.7
Inóculo + Celulose	49.93	56.37	9.28	–	43.10*	53.77*	11.6

\*Contribuição do controlo (Inóculo) descontada

**Quadro A.5** – Preparação das misturas do ensaio EbioA 3

Substrato	Quantidade unitária (g ps/reactor)	Relação (inóculo:material testado)
CCA (crivada a 2 mm + triturada a 1 mm)	175.95	–
A <sub>11</sub> (triturada a 1 mm)	35.18	1:5.1
A <sub>20</sub> (triturada a 1 mm)	34.76	1:5.0
Amido	35.06	1:5.0

**Quadro A.6** – Caracterização físico-química do ensaio EbioA 3

Mistura	Hum (%)	SV (% ps)	pH	CE (μS/cm)	C (%)	ThCO <sub>2</sub> (gCO <sub>2</sub> )	C/N
CCA	39.64	34.75	8.83	1230	21.02	135.61	20.6
CCA + A <sub>11</sub>	49.73	45.54	7.99	1341	47.36*	61.10*	8.9
CCA+ A <sub>20</sub>	49.83	45.14	7.85	1304	49.95*	63.67*	9.0
CCA + Amido	39.71	45.54	8.71	1124	43.00*	55.29*	22.4

\*Contribuição do controlo (CCA) descontada

**Quadro A.7** – Preparação das misturas do ensaio EbioA 4

Substrato	Quantidade unitária (g ps/reactor)	Relação (inóculo:material testado)
CCB (crivada a 2 mm + triturada a 1 mm)	177.07	–
A <sub>20</sub> (triturada a 1 mm)	32.73	1:5.4
Amido	34.87	1:5.1

**Quadro A.8** – Caracterização físico-química do ensaio EbioA 4

Mistura	Hum (%)	SV (% ps)	pH	CE (μS/cm)	C (%)	ThCO <sub>2</sub> (gCO <sub>2</sub> )	C/N
CCB	49.41	54.79	8.43	4941	27.30	177.24	11.4
CCB + A <sub>20</sub>	50.05	61.49	7.93	5005	49.95*	59.94*	7.8
CCB + Amido	49.54	62.17	8.32	4954	43.00*	54.97*	13.3

\*Contribuição do controlo (CCB) descontada

**Quadro A.9 – Caracterização e relação das misturas do ensaio EbioB 1**

Amostra	Sacos	Peso t.q. (kg)	Hum (%)	Peso seco (kg)	SV (%ps)	%C	%N	C/N
CCA	1	13.95	46.52					
	2	12.95	42.39	7.46	34.8	21.0	1.0	20.6
	3							
CCA+A <sub>11</sub>	4	15.12	43.67	8.52				
	5	15.10	43.71	8.50	42.8	24.3	2.4	10.2
	6	15.10	43.71	8.50				
	7	15.12	43.67	8.52				
CCA+A <sub>20</sub>	8	15.16	43.89	8.50				
	9	15.17	43.87	8.51	42.5	24.5	2.4	10.2
	10	15.16	43.88	8.51				
	11	15.15	43.90	8.50				

**Quadro A.10 – Caracterização e relação das misturas do ensaio EbioB 2**

Amostra	Sacos	Peso t.q. (kg)	Hum (%)	Peso seco (kg)	SV (%ps)	%C	%N	C/N
CCB	1							
	2	13.97	53.84	6.45	54.8	27.3	2.4	11,4
	3*							
CCB+A <sub>20</sub>	4	16.15	53.63	7.49				
	5	16.16	53.62	7.50				
	6	16.15	53.63	7.49	60.7	30.5	3.8	8.1
	7*	16.16	53.63	7.49				
	8*	16.15	53.64	7.49				

\*Amostras recuperadas após o período de maturação

**Quadro A.11 – Preparação e caracterização das misturas do ensaio EbioA 5**

Substrato	Peso seco (g)	Hum (%)	pH	CE (μS/cm)
CCA (S1) (crivada a 2 mm + triturada a 1 mm)	177.44	39.17	9.08	688
CCA+A <sub>11</sub> (S5) (crivada a 2 mm + triturada a 1 mm)	212.66	39.24	8.73	692
CCA+A <sub>20</sub> (S9) (crivada a 2 mm + triturada a 1 mm)	229.60	34.40	8.60	727
CCA+A <sub>20</sub> (S10) (crivada a 2 mm + triturada a 1 mm)	211.26	39.64	8.56	768
CCB (S1) crivada a 2 mm + triturada a 1 mm)	182.46	42.66	9.08	2584
CCB+A <sub>20</sub> (S4) (crivada a 2 mm + triturada a 1 mm)	209.99	45.00	9.05	2338
CCB+A <sub>20</sub> (S6) (crivada a 2 mm + triturada a 1 mm)	207.78	45.58	8.91	3400

**Quadro A.12** – Caracterização e relação das misturas do ensaio Edst 1

Amostra	Sacos	Peso t.q. (kg)	Hum (%)	Peso seco (kg)	SV (%ps)
RCA	12	11,75	45,36	6,42	43,80
	13	11,75			
	14	11,75			
RCA+A <sub>11</sub>	23	16,11	53,68	7,46	51,6
	24	16,13	53,63	7,48	
	25	16,12	53,64	7,48	
	26	16,12	53,65	7,47	
RCA+A <sub>20</sub>	27	16,17	53,76	7,48	51,4
	28	16,16	53,78	7,47	
	29	16,16	53,77	7,47	
	30	16,17	53,75	7,48	

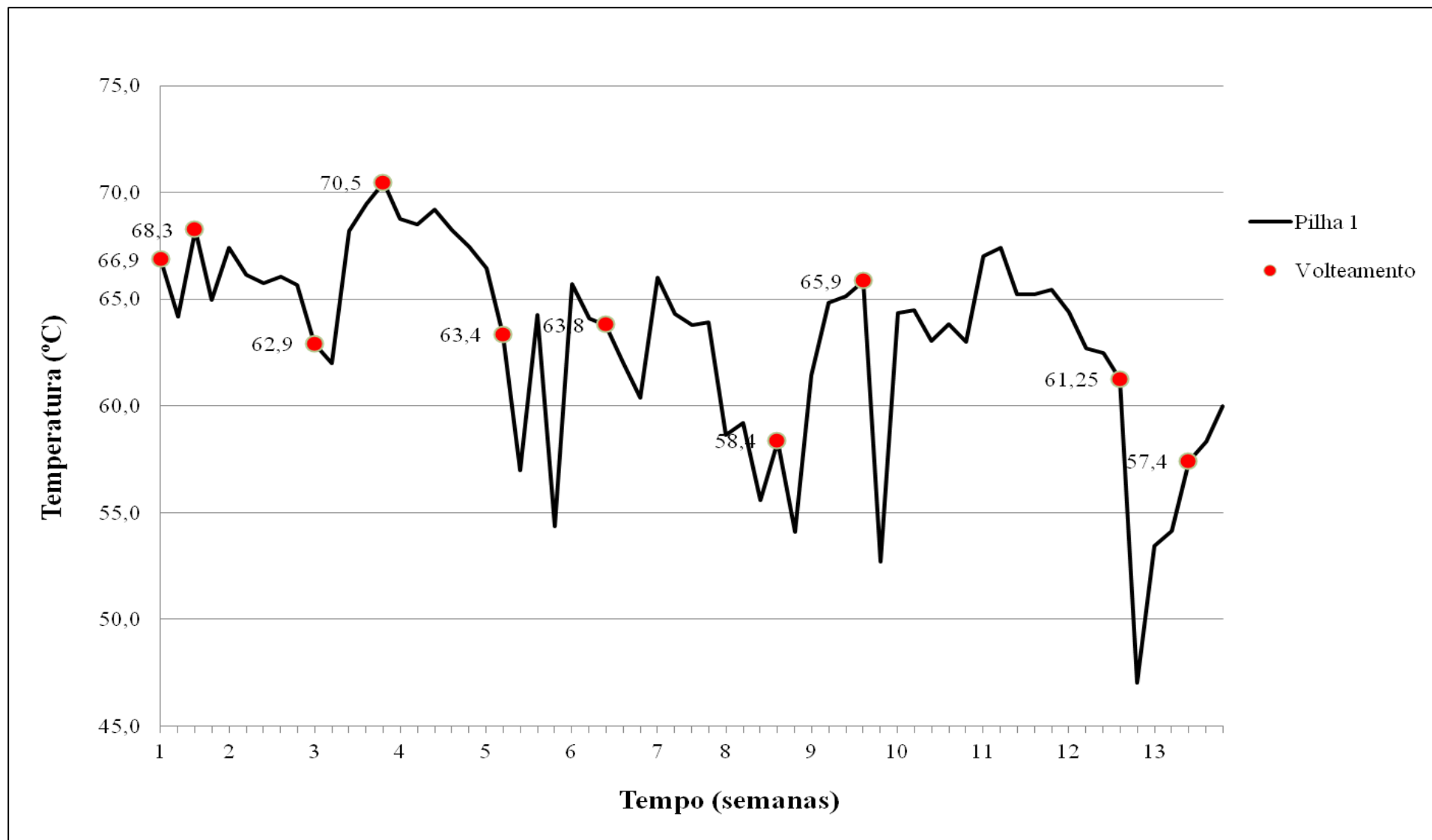
**Quadro A.13** – Caracterização e relação das misturas do ensaio Edst 2

Amostra	Sacos	Peso t.q. (kg)	Hum (%)	Peso seco (kg)	SV (%ps)
RCB	9	16.47	53.62	7.64	76.73
	10				
	11				
RCB+A <sub>20</sub>	12	17.68	50.85	8.69	79.3
	13*	17.67	50.87	8.68	
	14	17.69	50.83	8.70	
	15*	17.68	50.85	8.69	
	16*	17.68	50.85	8.69	

\*Amostras recuperadas após o período de maturação

**Quadro A.14** – Humidade dos compostos para o ensaio de auto-aquecimento

Amostra	Hum (%)	
	Início	Final
RCA (S12)	55.89	55.14
RCA (S14)	49.65	49.23
RCA+A <sub>11</sub> (S23)	46.37	46.25
RCA+A <sub>11</sub> (S25)	47.77	47.69
RCA+A <sub>11</sub> (S26)	47.81	47.80
RCA+A <sub>20</sub> (S27)	50.72	49.08
RCA+A <sub>20</sub> (S28)	48.13	46.05
RCA+A <sub>20</sub> (S30)	49.20	46.01
RCB (S9)	56.87	55.98
RCB (S10)	49.55	49.07
RCB (S11)	59.12	58.55
RCB+A <sub>20</sub> (S12)	47.26	47.13
RCB+A <sub>20</sub> (S13)	47.86	47.59
RCB+A <sub>20</sub> (S14)	55.26	55.01
RCB+A <sub>20</sub> (S15)	43.27	42.19
RCB+A <sub>20</sub> (S16)	45.18	44.90



**Figura A.1** – Controlo *in situ* da temperatura na pilha de compostagem da CVO<sub>A</sub>

**Quadro A.15** – Dados globais do ensaio de germinação e crescimento

Amostra	Vaso	Germinação					Crescimento					
		NSG <sub>5</sub>	G (%)	μG (%)	CVG	iG (%)	PP (g)	μPP (g)	PPU (g)	μPPU (g)	CVP	iC (%)
Branco (Turfa)	1	19	95				16.00		0.84			
	2	18	90	90.00	5.56	-	14.31	13.93	0.80	0.77	11.20	-
	3	17	85				11.47		0.67			
RCA (S14)	4	19	95				14.04		0.74			
	5	20	100	96.67	2.99	0.00	14.06	13.03	0.70	0.67	12.46	12.58
	6	19	95				11.00		0.58			
RCA+A <sub>11</sub> (S23)	7	19	95				12.57		0.66			
	8	19	95	93.33	3.09	0.00	5.20	9.07	0.27	0.49	40.43	36.86
	9	18	90				9.44		0.52			
RCA+A <sub>11</sub> (S25)	10	18	90				11.98		0.67			
	11	16	80	86.67	6.66	3.70	11.77	11.96	0.74	0.69	5.53	10.24
	12	18	90				12.13		0.67			
RCA+A <sub>20</sub> (S27)	13	17	85				9.94		0.58			
	14	18	90	91.67	8.33	0.00	8.28	9.05	0.46	0.50	15.29	35.47
	15	20	100				8.94		0.45			
RCA+A <sub>20</sub> (S28)	16	20	100				10.02		0.50			
	17	19	95	95.00	5.26	0.00	8.26	9.01	0.43	0.47	7.34	38.50
	18	18	90				8.75		0.49			
RCB (S10)	19	16	80				4.34		0.27			
	20	20	100	93.33	12.37	0.00	5.92	5.02	0.30	0.27	10.43	6508
	21	20	100				4.80		0.24			
RCB (S11)	22*	*	*				*					
	23	17	85	*	*	*	4.80	*	*	*	*	*
	24	17	85				2.46					
RCB+A <sub>20</sub> (S12)	25	8	40				0.06		0.01			
	26	8	40	33.33	34.64	62.96	0.43	0.20	0.05	0.03	81.22	96.27
	27	4	20				0.10		0.03			



Amostra	Vaso	Germinação					Crescimento					
		NSG <sub>5</sub>	G (%)	μG (%)	CVG	iG (%)	PP (g)	μPP (g)	PPU (g)	μPPU (g)	CVP	iC (%)
RCB+A <sub>20</sub> (S13)	28	9	45				1.00		0.11			
	29	7	35	40.00	12.50	55.56	0.39	0.64	0.06	0.08	37.36	89.86
	30	8	40				0.54		0.07			
RCB+A <sub>20</sub> (S14)	31	14	70				2.18		0.16			
	32	18	90	68.33	32.99	24.07	3.29	2.49	0.18	0.19	18.17	75.70
	33	9	45				2.01		0.22			
RCB+A <sub>20</sub> (S15)	34	9	45				0.48		0.05			
	35	7	35	35.00	28.57	61.11	0.48	0.37	0.07	0.05	38.37	93.43
	36	5	25				0.15		0.03			

\*por lapso do autor o vaso assinalado não recebeu sementes de *Brassica napá ssp. pekenensis*, pelo que foi desconsiderado na avaliação

**NSG<sub>5</sub>** – número de sementes germinadas ao 5º dia de ensaio;

**G (%)** – índice de germinação (individual);

**μG (%)** – índice de germinação médio (referente ao substrato/grupo de teste, para efeitos de representatividade, expressão do coeficiente de variação e da inibição da germinação);

**CVG** – coeficiente de variação da germinação (dispersão dos resultados de cada vaso face à germinação média do respectivo substrato);

**iG (%)** – inibição da germinação (medido em relação à germinação média do controlo);

**PP (g)** – peso total de plantas num vaso;

**μ PP (g)** – média do peso total de plantas num vaso (referente ao substrato/grupo de teste);

**PPU (g)** – peso unitário de planta por vaso;

**μ PPU (g)** – média do peso unitário de planta por vaso;

**CVP** – coeficiente de variação do peso (dispersão dos resultados de cada vaso face à média do peso unitário de planta do respectivo substrato);

**iC (%)** – inibição do crescimento (medido em relação à média do peso unitário de planta do controlo).